



Relations structure/propriétés thermomécaniques élongationelles de films polymères thermoplastiques

Anthony Thevenon

► To cite this version:

Anthony Thevenon. Relations structure/propriétés thermomécaniques élongationelles de films polymères thermoplastiques. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10020 . tel-00871322

HAL Id: tel-00871322

<https://theses.hal.science/tel-00871322>

Submitted on 9 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre
020-2012

Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DES MATERIAUX DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 14 février 2012

par

M. THEVENON Anthony
Ingénieur ISTIL

Relations structure/propriétés thermomécaniques élongationelles de films polymères thermoplastiques

Directeur de thèse : M. Fulchiron René

JURY :

M.	Cassagnau Philippe, Professeur	Université Lyon 1	<i>Président</i>
Mme	Billon Noëlle, Professeur	Ecole des mines de Paris	<i>Rapporteur</i>
M.	Derail Christophe, Professeur	Université de Pau	<i>Rapporteur</i>
M.	Seguela Roland, DR-CNRS	INSA de Lyon	<i>Examineur</i>
M.	Genthon Eric	Groupe SEB	<i>Examineur</i>
M.	Fulchiron René, MdC	Université Lyon 1	<i>Directeur de thèse</i>

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. A. Bonmartin

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. Simon

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Secrétaire Général

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De Marchi

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. Pignault

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard

« La science ne cherche pas à énoncer des vérités éternelles ou des dogmes immuables ; loin de prétendre que chaque étape est définitive et qu'elle a dit son dernier mot, elle cherche à cerner la vérité par approximation successives »

Bertrand Russel, *ABC de la relativité*. 1997 : Ed 10/18.

Remerciements

Enfin la voici cette fameuse page par laquelle commence toute thèse et qui paradoxalement marque la fin des travaux accomplis, mais également la fin de ma vie d'étudiant.

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Philippe Cassagnau pour m'avoir accueilli au sein de l'Ingénierie des matériaux polymères mais également pour tous les conseils qu'il a pu me donner au cours de ces trois dernières années et pour sa bonne humeur à l'accent du Sud-ouest.

Je tiens à remercier René Fulchiron, mon directeur de thèse. Ces trois années à travailler avec toi furent un réel bonheur. Je n'oublierais jamais ta grande disponibilité pour m'éclairer sur l'ensemble des questions que j'ai pu me poser aux cours de cette thèse et auxquelles tu as répondu patiemment soit en griffonnant d'innombrables schémas ou autres équations sur mes feuilles de brouillon ou encore sur ton tableau Velléda. Ta gentillesse et tes grandes connaissances m'ont permis d'avancer ces travaux et cela toujours dans la bonne humeur. Encore une fois merci pour tout.

Je remercie les membres de mon jury d'avoir accepté de juger ce travail et en particulier les professeurs Noëlle Billon et Christophe Derail qui ont bien voulu l'analyser en détail, en assumant la charge de rapporteurs. Mes remerciements vont aussi au Directeur de recherche Roland Séguéla qui a accepté d'examiner ce travail.

Cette thèse a été effectuée en collaboration avec de nombreux partenaires industriels que je souhaite remercier pour leur confiance et en particulier le Groupe SEB porteur du projet et représenté par Monsieur Genthon.

Je tiens aussi à remercier Olivier Gain pour son aide précieuse et irremplaçable concernant les analyses thermomécaniques.

Je tenais également à remercier Laurent David pour son aide concernant la modélisation avec Matlab mais également pour le dépouillement des résultats obtenus en Rayons X.

Un grand merci à Erwan Jeanneau pour m'avoir accueilli au sein du centre Henri Longchambon afin d'effectuer des clichés de Rayons X aux grands angles et à Cyril Rochas pour son accueil à l'ESRF. Je n'oublierais jamais les nuits passées là-bas devant les écrans de contrôle mais qui étaient très agréables du fait de la bonne humeur de tous ceux avec qui j'ai eu le plaisir de partager ces aventures.

Un grand merci à Sylvie Novat pour ta gentillesse et ton sourire et pour ce merveilleux pot de thèse organisé pour fêter dignement la 500^{ème} thèse du laboratoire et qui par chance fut la mienne.

Je tenais également à remercier Flavien Melis, Thierry Tamet, Pierre Alcouffe, Laurent Cavetier, Agnès Crépet, Sabine Sainte-Marie ainsi que l'ensemble du personnel technique et des enseignants pour leur accueil chaleureux au sein du laboratoire et pour leur aide durant ces trois années.

Un grand merci à Nicolas et Fabien, compagnons d'école d'ingénieur, de bureau pendant la thèse, de congrès, de fous rire et bien plus encore. Une pensée à tous ceux qui ont également partagé mon bureau où sont venus me faire simplement un petit coucou: Florence, Roland, Brice Ludovic, Mylène, Floriane, Charlène, Edwin, Subhan, Benoît, Sébastien, Laura, Amélie, Elodie, Marine, Sofiane, Samir, Marie-Claire, Julien (les deux), Ludovic, Mickaël, Aline, Christelle, Denis (les deux là aussi), Kevin, Romina, Emilie-marie,...et tous ceux que j'ai malheureusement oubliés. L'amical du café du bureau 327, les soirées pétanques sur la place Satonay, les soirées de Noël et autres bons moments passés ensemble vont me manquer... J'espère qu'on se reverra très bientôt pour se remémorer tous ces fantastiques instants.

Je tiens enfin à remercier mes parents, Colette et Georges pour tout ce vous avez fait pour moi tout au long de ces années et pour votre soutien indéfectible. Un grand merci également à ma sœur Isabelle, mon frère Christophe, ma belle sœur Nathalie et mon beau frère Patrice pour leur soutien et leur aide ainsi qu'à mes neveux Estelle, Benjamin, Valentin et Quentin. J'aurais également une pensée pour l'ensemble de ma famille.

« *À la mémoire des miens* »

Sommaire

INTRODUCTION.....	7
CONTEXTE DE L'ÉTUDE	13
I. LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE DECORATION DES PIÈCES PLASTIQUES	13
II. PROBLÉMATIQUE DE L'ÉTUDE ET DÉMARCHE	17
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :.....	21
I. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DES POLYMÈRES ÉTUDIÉS	21
II. MODELISATION DU COMPORTEMENT DES FILMS AMORPHES	30
III. DEFORMATION ET MODELISATION DE POLYMERES SEMI-CRISTALLINS :	63
IV. CONCLUSIONS :	85
CHAPITRE 2 : CARACTÉRISATION DES FILMS AMORPHES.....	89
I. INTRODUCTION	89
II. CARACTERISATION DES FILMS AMORPHES NON ORIENTES	90
III. CARACTERISATION D'UN FILM AMORPHE ORIENTE	110
IV. CONCLUSIONS	115
CHAPITRE 3 : MODÉLISATION DU COMPORTEMENT THERMOMÉCANIQUE DES FILMS AMORPHES	119
I. INTRODUCTION	119
II. RHÉOLOGIE ÉLONGATIONELLE	121
III. MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DES FILMS AMORPHES ISOTROPES.....	125
IV. MODELISATION DE L'ANISOTROPIE DES FILMS AMORPHES	141
V. CONCLUSIONS	149
CHAPITRE 4 : CARACTÉRISATION DES FILMS SEMI-CRISTALLINS	153
I. INTRODUCTION	153
II. CARACTÉRISATION DES FILMS SEMI-CRISTALLINS.....	154
III. CONCLUSIONS	168
CHAPITRE 5 : EVOLUTION DE LA PHASE CRISTALLINE SOUS DÉFORMATION ET MODÉLISATION DU COMPORTEMENT DES MATÉRIAUX SEMI-CRISTALLINS.....	171
I. INTRODUCTION:.....	171
II. DEFORMATION DES FILMS SEMI-CRISTALLINS A L'ÉTAT CAOUTCHOUTIQUE : ÉVOLUTION DE LA PHASE CRISTALLINE	171
III. MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DES FILMS SEMI-CRISTALLINS.....	191
IV. CONCLUSIONS :	203
CONCLUSION GÉNÉRALE :	207
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	213
ANNEXE 1.....	225
I. PREDICTION DE LA CONTRAINTE A RUPTURE POUR LES FILMS AMORPHES	225
ANNEXE 2.....	231
I. CARACTERISATION DU FILM PET2	231

Introduction

Introduction

L'exigence croissante des consommateurs concernant l'esthétique des produits de consommation a entraîné le développement de techniques de décoration de plus en plus pointues notamment dans l'industrie de l'emballage carton. Le domaine de la plasturgie a également innové dans ce domaine afin d'améliorer l'esthétique de pièces manufacturées destinées à des applications très éclectiques comme des tableaux de bords pour l'industrie automobile ou le conditionnement de produits de luxe par exemples. Les techniques les plus couramment utilisées sont directement appliquées sur les produits semi-finis, c'est à dire après l'étape d'injection ou de thermoformage, comme dans le cas de la tampographie ou du procédé IML (In Mold Labelling) où une étiquette est apposée sur une partie très précise du produit. Ces techniques bien adaptées à des surfaces planes ou développables sont en revanche fortement limitées dès lors que la géométrie de la pièce devient plus complexe. Pour palier à cette difficulté, une nouvelle génération de décoration est apparue avec notamment le procédé d'Insert Molding. Ce procédé en deux étapes se caractérise par la déformation préalable par thermoformage d'un film polymère pré-imprimé qui sera ensuite introduit dans un moule de presse à injecter en vue d'une étape de surmoulage. Malgré la réalisation, par exemple de décor aux aspects bois ou aluminium brossé pour des intérieurs de voiture, ces technologies sont restreintes à des géométries de pièces relativement simples (On dit qu'elles sont en 2,5D). Les objectifs technologiques idéaux vers lesquels doivent tendre le projet sont la décoration complète d'une sphère (3D) mais également une amélioration de la définition des décors.

En outre, les logiciels d'aide à la conception de décors sont encore fortement limités et d'importants efforts d'innovation doivent être apportés dans ce domaine.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet collaboratif de recherche de type FUI (Fond unique interministérielle) associant plusieurs laboratoires et plusieurs industriels ainsi que des centres techniques. Ce projet a pour but de développer une technologie de décoration en 3 dimensions ainsi qu'un logiciel performant d'aide à la conception. Les partenaires du projet IMD3D, couvrent l'ensemble des domaines ayant attrait à la décoration de pièces plastiques (In Mold Decoration 3D) sont :

- L'Ingénierie des Matériaux Polymères (I.M.P)

- Le Laboratoire de Mécanique des contacts et des Structures (L.A.M.C.O.S) de L'INSA de Lyon
- Le Laboratoire d'Informatique en Image et Système d'information (L.I.R.I.S) de l'Université Claude Bernard Lyon 1
- Des entreprises utilisatrices des techniques de décoration :
 - La société Calor filiale du groupe SEB qui développe et commercialise notamment des centrales vapeurs (porteur du projet)
 - La société Plastiform spécialisée dans le procédé de thermoformage
 - La société Plastigray équipementier automobile
 - La société VPI confectionnant des emballages de produits de luxe
- Des entreprises dont les secteurs d'activités sont fortement liés aux finalités du projet :
 - La société Jers qui imprime des décors sur les films
 - La société Toray qui fabrique des films polyesters
 - La société Wittman fabricant de robots pour les applications de décoration
- La société Dynamic 3D spécialisée dans la métrologie.

La compréhension du comportement thermomécanique du film, porteur du décor, au cours de la déformation est au centre de ce travail de thèse. Si leurs propriétés mécaniques sont fonction de la température, de la vitesse de déformation mais également de leurs procédés de fabrication, leurs comportements sont inhérents à leur caractère amorphe ou semi-cristallin, pour lesquels les phénomènes physiques mis en jeu sont très différents. La plage thermique de mise en œuvre de matériaux amorphes, nécessitant un chauffage du film au dessus de sa température de transition vitreuse afin de permettre aux chaînes polymères de relaxer, est beaucoup plus large que dans le cas de matériaux semi-cristallins. Cette relaxation génère néanmoins un retrait pouvant être important et néfaste pour le procédé mais aussi pour l'aspect esthétique du décor. La modélisation du comportement des matériaux amorphes à l'état liquide a été fortement étudiée au cours de ces dernières décennies avec le développement de nombreux modèles visco-élastiques. La déformation des films semi-cristallins quant à elle s'effectue à l'état caoutchoutique. Si, à cette température, la relaxation de la phase amorphe n'intervient plus, l'évolution de la phase cristalline est en revanche non négligeable. En effet au cours de la déformation l'orientation initiale, isotrope ou non de la phase cristalline, liée au procédé de fabrication du film est susceptible d'évoluer. La modélisation du comportement de ces matériaux s'effectue généralement soit par des modèles

solide type G'Sell-Jonas soit par des modèles deux ou trois phases postulant que la phase amorphe et la phase cristalline participent à la déformation.

Les objectifs de ces travaux sont principalement de fournir aux membres du consortium (LAMCOS, PEP, LIRIS) en charge de la simulation du procédé de mise en forme des films porteurs du décor, qui seront déformés à l'état caoutchoutique, des équations constitutives réalistes et implémentables dans un logiciel ; mais également d'étudier le comportement thermomécanique de ces films.

Ce manuscrit se compose de cinq parties :

- Le premier chapitre constitue une étude bibliographique dont l'objectif est de présenter les principaux thèmes abordés dans ce travail.
- Le second chapitre sera consacré à la caractérisation mécanique et thermique des films amorphes étudiés. Cette étape nous permet de mieux appréhender les caractéristiques initiales des films, de mieux comprendre leurs comportements thermomécaniques mais également de pouvoir obtenir les informations matériaux nécessaires pour la modélisation.
- Le troisième chapitre concerne la modélisation du comportement thermomécanique des films amorphes sous contrainte élongationnelle uni-axiale par des modèles liquides comme le modèle de Lodge ou le modèle MSF. Le choix d'utiliser des modèles intégraux liquide s'explique par la plus grande pertinence physique de ce type de modèle en comparaison des modèles différentiels et par la mise en œuvre de ces films qui s'effectue pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse.
- Le quatrième chapitre sera consacré aux caractérisations mécanique et thermique des films semi-cristallins étudiés. A l'instar de l'étude réalisée dans le chapitre 2 concernant la caractérisation des films amorphes, cette étape nous permet de mieux appréhender les caractéristiques initiales des films. Au cours de ce chapitre, l'influence de la morphologie initiale de la phase cristalline sur les propriétés mécaniques des films sera étudiée. Ces informations matériaux sont nécessaires pour la modélisation du comportement mécanique de ces films lorsqu'ils sont déformés à l'état caoutchoutique.
- Le dernier chapitre sera consacré à la modélisation du comportement thermomécanique des films semi-cristallins. Les modèles utilisés sont des modèles semi-empiriques à deux phases. Dans la littérature, les modèles de G'Sell-Jonas ou de Kristensen sont très souvent employés pour la modélisation de ce type de film. Cependant les lois de comportement définies dans ce travail sont destinées à être transmises au LAMCOS afin de réaliser un

logiciel. Or les modèles solides précédemment cités nécessitent la détermination de nombreux facteurs.

Ainsi la modélisation d'un nouveau film engendrerait la réalisation d'un nombre important de manipulations et donc générerait un coup relativement important uniquement dédié à l'enrichissement de la base de données du logiciel. L'utilisation de modèles deux phases permet de conserver la vision visco-élastique de la phase amorphe et donc d'une certaine manière d'uniformiser la modélisation des films amorphes et semi-cristallins Cette dernière partie traitera également de l'évolution de l'orientation de la phase cristalline lors d'une déformation uni-axiale à l'état caoutchoutique par rhéologie élongationnelle.

Contexte de l'étude

Contexte de l'étude

L'objectif de ce travail consiste à améliorer la compréhension du comportement thermomécanique de films encrés, destinés à la décoration de pièces plastiques, dans des domaines très variés comme l'automobile ou l'électroménager par exemples.

Les processus de décoration des films utilisent principalement les techniques de thermoformage ou de surmoulage afin d'ajuster le film aux formes souhaitées. Aux vues des fortes spécificités entre les cahiers des charges des différents industriels du projet, la nature des films déformés est très différente : Polypropylène, Poly(éthylène téréphtalate), Polystyrène, Polycarbonate et même des films complexés type ABS/PC ou ABS/PMMA.

Malgré l'apparente simplicité des procédés de thermoformage et de surmoulage, leurs optimisations sont très délicates du fait du nombre important de paramètres mis en jeu et des grandes déformations conférées au matériau.

Ainsi nous présenterons succinctement, un état de l'art concernant la décoration des pièces plastiques et plus particulièrement les techniques nécessitant une déformation du film dans le moule comme le thermoformage ou le procédé d'Insert Molding (Pose d'un insert dans le moule qui sera surmoulé par injection). Cela nous conduira à poser la problématique de notre étude et à expliciter la démarche qui a été suivie.

I. Les différentes techniques de décoration des pièces plastiques

1. Le thermoformage

Le thermoformage est l'un des grands procédés de mises en forme des polymères thermoplastiques permettant de réaliser, à partir de feuilles ou de plaques (produits semi-finis) généralement extrudées ou calandrées, des objets concaves d'épaisseurs et de dimensions diverses. Il consiste à chauffer le film à une température permettant sa déformation dans (thermoformage négatif) ou sur (thermoformage positif) un moule dont il épousera la forme par action d'une différence de pression entre ses faces. On obtient après refroidissement l'objet désiré. La feuille est ainsi chauffée à une température permettant sa déformation, c'est

à dire à une température telle qu'elle soit flexible mais encore suffisamment rigide pour ne pas s'écouler sous son propre poids.

Le mode de déformation imposé par ce procédé est un étirage, uni ou bi-axial. Celui-ci s'effectue à des températures proches de la température de fusion pour les matériaux semi-cristallins ou un peu au delà de la température de transition vitreuse pour les polymères amorphes. La plage de température de formage de ces derniers est bien plus large que celle des matériaux semi-cristallins du fait d'un plateau caoutchoutique à très bas module d'Young (cf. Figure 1). La plage de formage limitée des matériaux semi-cristallins résulte également du caractère fortement évolutif de ces matériaux autour de la température de fusion. Ils nécessitent un meilleur contrôle de la température ainsi qu'une meilleure homogénéisation thermique.

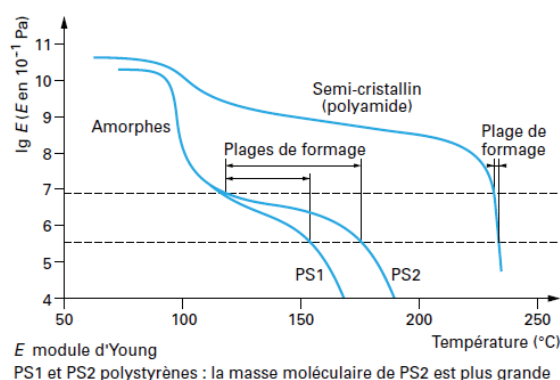


Figure 1 : Plage de thermoformage pour différents types de polymères. [1]

Ainsi de part leur facilité de mise en œuvre, les polymères amorphes se situent en tête des applications de thermoformage (PS, ABS, ...).

Cependant d'importantes avancées technologiques sur les formulations ainsi que sur les outils de production ont permis ces dernières décennies l'utilisation croissante de matériaux semi-cristallins en thermoformage et plus particulièrement le polypropylène et le poly(éthylène téréphtalate).

Polymère	Abréviation	Type	T _g (°C)	T _f (°C)	Plage de formage (°C)
Polystyrène	PS	A	90		134-182
Poly (chlorure de vinyle)	PVC	A	90		100-155
Poly (acryl butadiène styrène)	ABS	A	90-120		130-180
Poly (méthylméthacrylate)	PMMA	A	100		150-190
Polycarbonate	PC	A	150		170-200
Polypropylène	PP	SC	5	165	150-165
Polyéthylène téréphthalate	PET	SC	70	255	120-180
Polyéthylène haute densité	PEHd	SC	-110	134	130-185

Tableau 1: Plage de formabilité des principaux polymères utilisés en thermoformage. Les températures sont données à titre indicatif. [1].

Pour les technologies de thermoformage, différents paramètres clés doivent être optimisés afin d'avoir la meilleure qualité finale possible de la pièce produite. Ainsi la qualité de la feuille de départ (homogénéité de l'épaisseur, orientation moléculaire préalable...) va grandement influencer l'esthétique de la pièce thermoformée finale. De plus, ces produits semi-finis sont obtenus par extrusion dans une filière plate avec refroidissement en calandre, ce qui peut engendrer des orientations et/ou contraintes résiduelles figées au cours du refroidissement, pouvant conduire à un comportement anisotrope du film au cours de la déformation ainsi qu'à la formation de plis sur la pièce formée. En effet si le film de départ présente une irrégularité d'épaisseur, le chauffage sera irrégulier et la déformation sera davantage localisée sur les zones fortement chauffées.

Ainsi les spécifications du cahier des charges demandées aux fournisseurs de feuille concernent généralement :

- L'homogénéité de l'épaisseur du film et une faible tolérance sur cette valeur
- Une largeur précise du film et une faible variation de ce paramètre.
- Les taux de retrait longitudinaux et transversaux à la température de formage

L'étape de chauffage est l'élément fondamental pour la qualité finale de l'objet formé et paradoxalement est souvent l'élément limitant. Une température bien définie et homogène à la surface du film est difficile à obtenir, et les effets d'une mauvaise régulation thermique engendrent des défauts rédhibitoires comme des déchirements ou des hétérogénéités trop importantes de déformations. Deux grandes technologies de chauffage sont couramment utilisées dans l'industrie : le chauffage par rayonnement infrarouge (avec des lampes en

quartz ou des céramiques) et les chauffages par contact (conduction à partir d'un bloc métallique chaud).

L'une des autres spécificités des films destinés à la décoration réside dans la présence d'un motif imprimé et donc d'encre à leurs surfaces. Ainsi l'homogénéité du chauffage de ces films par rayonnement infrarouge sera fortement influencée par la nature minérale et/ou organique des encres d'impression mais également par le spectre d'absorption lié à la couleur de l'encre ainsi qu'à la répartition de ces dernières à la surface du film.

2. Présentation de la technique d'Insert Molding

Les technologies de décoration dites "Insert Molding" sont une combinaison entre les techniques de thermoformage et les techniques d'injection. Ainsi un film imprimé et pré-déformé par une étape de thermoformage, appelé insert, est placé dans l'empreinte d'un moule d'une machine d'injection. Cette préforme est ensuite surmoulée avec un autre polymère à l'état liquide. Cependant pour des raisons de compatibilité et d'accrochage chimique, on utilise souvent des polymères de même famille entre l'insert et la résine. Le surmoulage plastique sur plastique est différent de la co-injection car les deux matériaux ne sont pas injectés en même temps. Les bases du surmoulage sont proches de celle du moulage classique, mais avec des contraintes dues à la nature de l'insert et à la nécessité d'utiliser des moules et/ou presses adaptées. Ainsi de nombreux problèmes peuvent être rencontrés comme la refusion partiel de l'insert par transfert thermique, des problèmes de maintien d'insert dans le moule et aux difficultés d'adhésion entre les deux matières.

3. Présentation des techniques de décoration ne nécessitant pas de déformation

3.1. In Mold Labelling

Cette technique parfaitement adaptée aux surfaces planes ou développables consiste à appliquer une étiquette pré-imprimée à l'endroit désiré de la pièce à produire. La zone sur laquelle est déposée l'étiquette subit au préalable une étape de flammage ou de traitement corona permettant une meilleure adhérence de cette dernière.

3.2. Ink Transfert

Le procédé de transfert d'encre a largement été développé par Nissha. Son principe est relativement simple. Un film imprimé est déroulé devant l'empreinte du moule. Un polymère est injecté dans l'empreinte lors de la fermeture du moule. A sa réouverture, le film est retiré et l'encre à sa surface est transférée sur la pièce injectée.

3.3. Tampographie

Le procédé de décoration par tampographie consiste à déposer de l'encre directement sur la pièce injectée à l'aide d'un tampon. La pièce subit au préalable un traitement de type flammage ou corona afin d'augmenter l'affinité de l'encre sur le polymère.

II. Problématique de l'étude et démarche

Comme mentionné précédemment, les procédés de décoration existant sont fortement limités dès lors que la géométrie de la pièce à décorer devient plus complexe. De plus, les logiciels d'aide à la conception pour l'impression des décors ne sont pas encore assez fiables actuellement.

Ainsi que ce soit pour l'optimisation du procédé ou pour le logiciel, la compréhension du comportement thermomécanique du film au cours de sa déformation, soit directement dans le moule soit par thermoformage, requiert une attention toute particulière.

Au vue de la diversité des films utilisés par les industriels partenaires du projet, un choix a dû être réalisé et des films présentant des caractéristiques intéressantes pour le projet ont été sélectionnés. Ainsi pour les films amorphes, un film en polystyrène, un en polycarbonate et un en PET amorphe ont été étudiés. Il convient de noter que les deux premiers matériaux cités sont les plus couramment utilisés notamment en thermoformage. L'étude de films complexés mono ou multi-matière n'a pas été réalisée dans ce travail, l'objectif étant de bien dissocier les phénomènes se produisant lors de la déformation des films. Trois films semi-cristallins ont été également étudiés, le premier est un polypropylène isotrope, le deuxième film est un film polypropylène anisotrope tandis que le troisième film étudié est un PET bi-orienté anisotrope. Ces deux comportements nous ont permis de corréler les propriétés mécaniques d'un film

semi-cristallin avec son orientation cristalline préalable. L'aspect thermique sera également souligné dans cette étude. Il convient en effet de prédire correctement le comportement des films à diverses températures compte tenu de l'hétérogénéité en température du film lors de la phase de chauffage liée aux différentes couleurs que comporte un décor.

L'objectif étant de modéliser le comportement thermomécanique des films, des modèles viscoélastiques intégraux ont été étudiés pour les films amorphes. La modélisation des films semi-cristallins a été réalisée par des modèles deux phases permettant la séparation des contributions dues à la phase amorphe et à la phase cristalline. Ces modèles certes moins évolués que des modèles solides type G'Sell-Jonas, présentent néanmoins l'avantage d'être en adéquation avec les méthodes de caractérisations des films effectués pour les films amorphes mais également de nécessiter moins de paramètres. Ce dernier point est fortement apprécié des industriels notamment lorsqu'il s'agira de caractériser de nouveaux films afin d'augmenter la base de données du logiciel de modélisation qui sera implémentée par le LAMCOS, à partir des lois de comportements définies dans ce travail

Etude Bibliographique

Chapitre 1 : Etude Bibliographique :

Ce chapitre résume l'état de l'art pour différents thèmes abordés par ce travail. Après quelques généralités sur les polymères amorphes et semi-cristallins et plus particulièrement sur le polystyrène, le polycarbonate, le polypropylène et le poly(éthylène téréphtalate), l'aspect modélisation des films amorphes est abordé.

I. Structure et morphologie des polymères étudiés

1. Le polypropylène

1.1. La chaîne macromoléculaire

Au vu du mode de polymérisation et de la géométrie de la chaîne macromoléculaire du polypropylène, différentes isoméries peuvent apparaître :

- L'isomérie de position : Compte tenu de l'asymétrie de la molécule et du mode de polymérisation, les ajouts de motifs monomères à la chaîne peuvent s'effectuer dans le même sens ou dans divers sens.
- L'isomérie de conformation : Les atomes de carbone de la chaîne du polypropylène sont liés par des liaisons covalentes de type σ . En respectant les angles de valence, la chaîne peut adopter quatre conformations distinctes par rotation autour de ces liaisons.
- L'isomérie stérique : De part la présence d'un atome de carbone tertiaire, différentes stéréoisoméries de configuration sont possibles. Ces arrangements non-équivalents définissent la tacticité de la chaîne. De manière générale, les polypropylènes proposés commercialement sont isotactiques (c'est à dire que les groupements méthyles sont situés du même côté du plan formé par le squelette carboné).

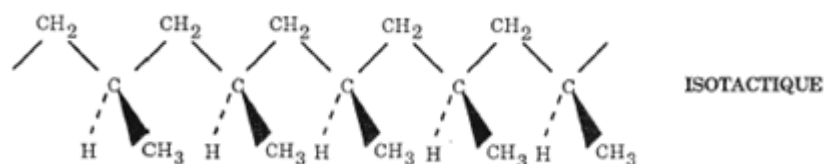


Figure 2 : Stéréoisomères du polypropylène. [2]

1.2. Structures cristallines

L'organisation des chaînes macromoléculaires depuis l'état fondu donne naissance à un réseau tridimensionnel et régulier d'atomes représentables par une maille élémentaire constituée de portions de chaînes. Dans le cas du polypropylène, trois structures cristallines résultant des différents assemblages possibles des hélices plus une forme smectique intermédiaire entre l'état cristallin et l'état amorphe ont été identifiées.

1.2.1. La phase α

La première caractérisation structurale de la phase α du polypropylène a été réalisée par Natta et Corradini [3]. Ils proposèrent une maille monoclinique dont les paramètres sont $a=6.65\text{\AA}$, $b=20.96\text{\AA}$, $c=6.5\text{\AA}$ et $\beta =99.3^\circ$ donnant ainsi une masse volumique du cristal à pression atmosphérique et à température ambiante $\rho =0.936\text{ g/cm}^3$ [4].

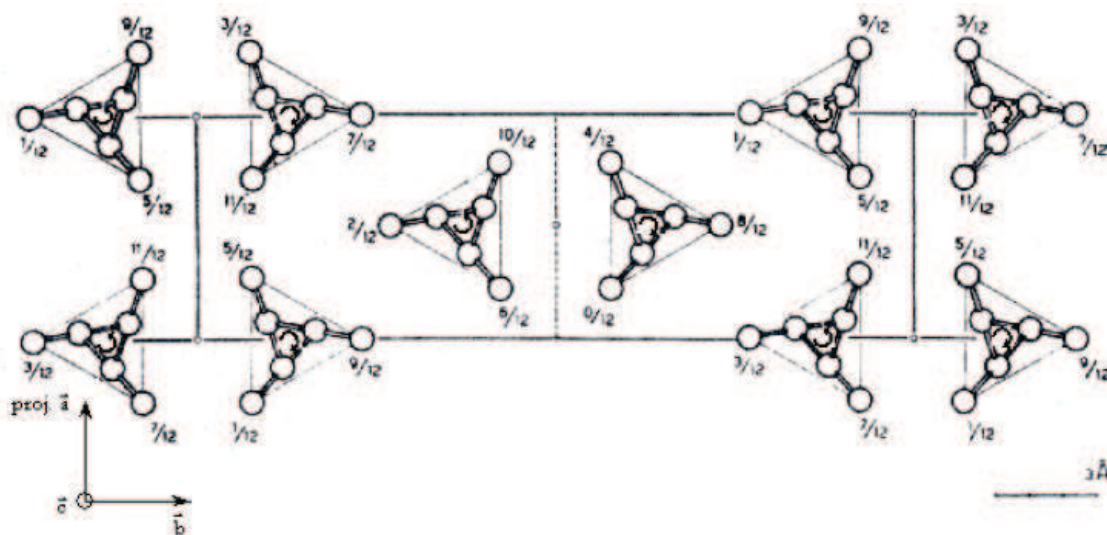


Figure 3 : Projection de la phase α monoclinic du polypropylène sur le plan (0 0 1) [5]

Sur la Figure 3, les chaînes macromoléculaires sont orientées selon l'axe c . La phase α se caractérise donc par un empilement de couches parallèles d'hélices isomorphes. Les conditions de cristallisation et l'histoire thermomécanique influent fortement sur le degré de perfection de cet empilement [6, 7].

Les lamelles de cette phase présentent une épaisseur d'une centaine d'Angstrom environ. A l'intérieur, les chaînes sont quasiment perpendiculaires au plan de la lamelle. De plus comme

pour un grand nombre de polymère, le repliement des macromolécules à la surface des lamelles a été mis en évidence.

A cause des défauts d'empilement d'hélice qui dépendent eux-mêmes des conditions de cristallisation, le branchement des lamelles primaires sur les lamelles secondaires est possible[8]. Il a ainsi été démontré par des observations en microscopie optique à lumière polarisée des sphérolites du polypropylène en phase α , qu'une augmentation de la température de cristallisation génère une décroissance du nombre de lamelles secondaires [9].

Dans la pratique, la température de fusion de cette phase est variable selon l'épaisseur des cristaux. Ainsi la gamme de température de fusion se situe entre 155°C et 165°C.

1.2.2. La phase β

Bien que moins connue que la phase α , la phase β n'en demeure pas moins une phase cristalline importante pour ce polymère. Cette méconnaissance est principalement due aux difficultés rencontrées pour produire de grandes quantités de polypropylène cristallisé sous cette forme. Cette phase est également moins stable que la phase α , et la transition de la phase β vers la phase α est réalisable sous certaines conditions [10].

Cependant l'emploi de certains agents nucléants, comme les sels de baryum, calcium, zinc d'acides aliphatiques ou aromatiques, le triphénodithiazine, l'anthracène ou, la γ -quinacridone [11-13], permet l'obtention de cette phase cristalline de manière significative. La phase β peut également être obtenue sous certaines conditions après cisaillement du polymère fondu [14-17] et dans un gradient de température [18].

Il est communément publié par les auteurs qui ont étudié la phase β , une maille cristalline hexagonale dont la taille du motif demeure incertaine. Lotz [10] et Meille [19] ont opté pour une cellule unitaire dans laquelle trois hélices isochirales sont agencées, conduisant aux paramètres de maille suivant : $a=b=11.01\text{\AA}$, et $c=6.5\text{\AA}$ et une masse volumique $\rho_\beta=0,921\text{ g/cm}^3$.

Varga a démontré que la phase β du polypropylène ne peut être obtenue que pour des températures de cristallisation comprises entre 110°C et 140°C [20]. La vitesse de croissance des sphérolites de la phase β par rapport aux sphérolites de la phase α dans ce domaine de

température semble être un argument primordial dans l'explication de ce phénomène. Avec des arguments énergétiques, Lotz [10] a montré que la croissance des lamelles β était plus favorable dans ce domaine de température. Contrairement à celle de la phase α , la structure cristalline de la phase β , ne permet pas le branchement des lamelles secondaires, et les sphérolites de la phase β présentent une biréfringence très marquée lors d'observation en lumière polarisée.

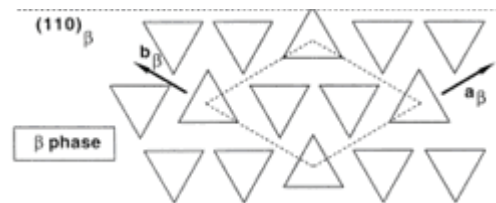


Figure 4 : Représentation de la phase β du polypropylène (Lotz 1998) [10]

Dans la pratique, la température de fusion de la phase β se situe vers 153°C.

1.2.3. La phase γ

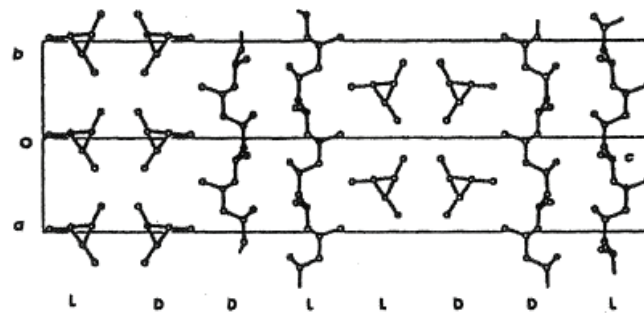


Figure 5 : Structure cristalline γ [18]

L'application d'une pression élevée pendant la cristallisation favorise la formation de la phase γ du polypropylène [21, 22] de même que l'utilisation de copolymères propylène-éthylène ou l'emploi de polypropylène dont les chaînes présentent des irrégularités.

Brückner et al ont déterminé la phase γ du polypropylène comme étant orthorhombique à faces centrées avec les paramètres de maille suivant : $a=8.532\text{\AA}$; $b= 9.228\text{\AA}$ et $c=42.280\text{\AA}$ [18]. Cette configuration se traduit par une masse volumique $\rho_\gamma=0.935\text{ g/cm}^3$.

Les chaînes sont encore sous forme d'hélice dans cet édifice cristallin mais ces dernières sont disposées selon deux directions divergentes d'un angle de 81° (cf. Figure 5). Dans la maille cristalline, des chaînes non-parallèles coexistent [23].

1.2.4. La phase mésomorphe

La mésophase du polypropylène isotactique, appelée également à tort phase para-cristalline ou smectique dans la littérature, peut être considérée comme la quatrième phase polymorphe. Elle peut être obtenue par cristallisation après une trempe depuis l'état fondu [24, 25]. Cette phase métastable a une conformation désordonnée. Sa conformation en hélices parallèles $2 \times 3/1$ est comparable à celles observées pour des structures cristallines monocliniques. La mésophase est caractérisée par la présence de deux halos en WAXS (cf. Figure 6). Le premier situé vers 0.59 nm^{-1} est fonction de la distance entre les chaînes parallèles alignées dans la mésophase et le second vers 0.41 nm^{-1} est représentatif de la période de répétition au sein des hélices [26].

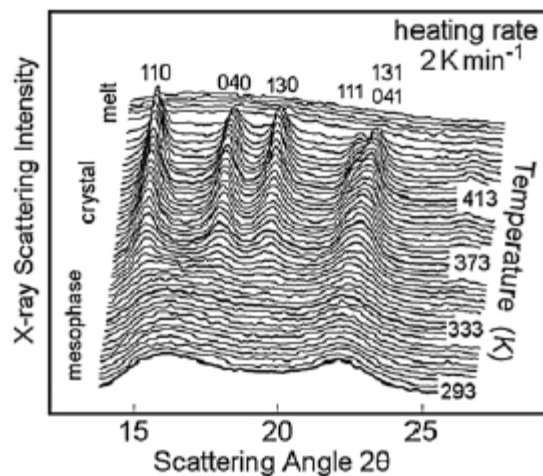


Figure 6 : Effet de la température de recuit sur l'évolution de la phase mésomorphe [27]

La structure mésomorphe est obtenue pour des températures de trempe dont les vitesses sont supérieures à 100 K/s [28] contrairement à la phase α qui est obtenue avec un refroidissement lent dit conventionnel. Un système bimodal peut être obtenu pour des vitesses de refroidissement intermédiaires.

Les effets de recuits sur la phase mésomorphe ont été largement étudiés par Androsch et *al* [27]. Ils démontrèrent le caractère métastable de cette phase comparée à la phase monoclinique α . Le passage de la phase mésomorphe à une phase cristalline monoclinique peut être ainsi thermo-activé [29] par un recuit.

La structure nodulaire obtenue en phase mésomorphe [30], permet une plus grande ductilité du matériau grâce à la déformation plastique de cette phase contrairement aux cristaux présents dans la phase cristalline α [31] (cf. Figure 7).

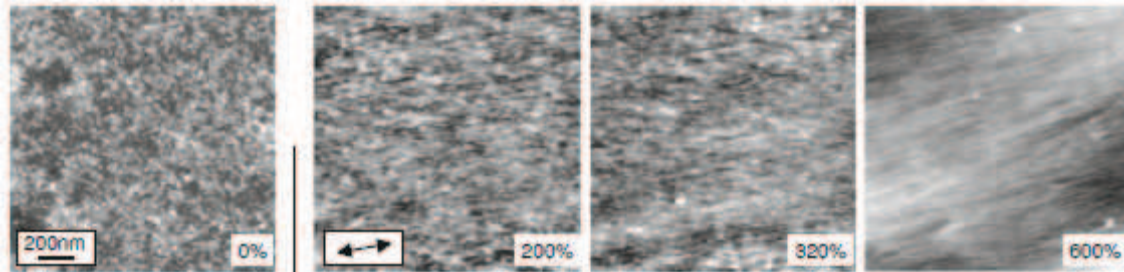


Figure 7 :Images AFM in situ. Déformation des nodules de la phase mésomorphe obtenue par cristallisation depuis l'état fondu par une trempe à 750 K/s [31]. La direction de sollicitation est repérée par une flèche

L'effet de recuit entraîne également une augmentation des propriétés mécaniques du matériau comme la contrainte au seuil d'écoulement mais génère néanmoins une diminution de la déformation à la rupture.

Cependant la génération de cette phase n'est pas uniquement thermique, elle peut également être obtenue par déformation uni-axiale à température ambiante. A cette température, Zuo et *al* ont démontré la transformation d'une phase monoclinique α en une phase mésomorphe. Si la stabilité thermique de la mésophase est faible lorsqu'un polypropylène isotactique est soumis à un traitement thermique de recuit, Qiu et *al* [32] ont démontré sa stabilité lors d'une déformation uni-axiale à température ambiante ainsi que son orientation au cours de l'élongation. La structure obtenue après étirage est de type fibrillaire, est analogue à celle des structures monoclinique α .

2. Le Poly (éthylène) téréphtalate

Le poly(éthylène téréphtalate) ou PET, de la famille des polyesters saturés, est un polymère thermoplastique aromatique et semi-cristallin. Il est obtenu par estérification de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol avec élimination d'eau (cf. Figure 8).

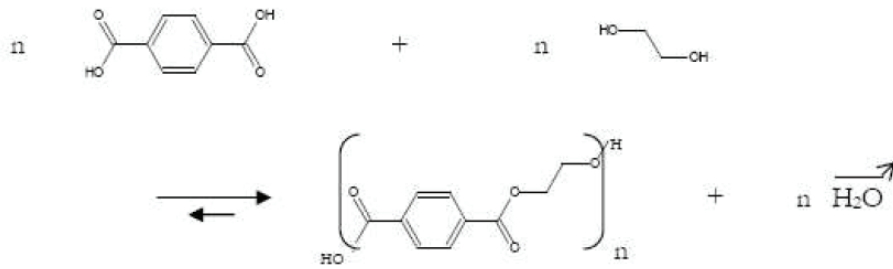
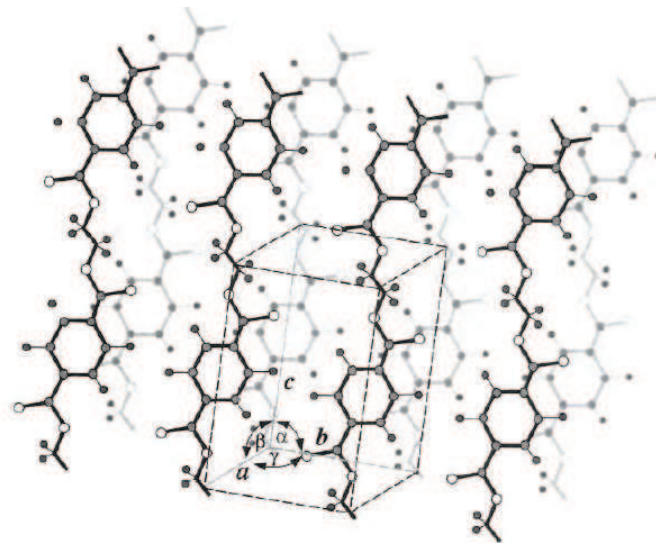


Figure 8 : Synthèse du PET

La température de transition vitreuse de ce polymère est située entre 70° et 90°C.

Dans la littérature, il est reporté l'existence d'un seul système cristallin triclinique pour le PET. La cohésion des chaînes de conformères *trans* est assurée par les forces intermoléculaires résultant de la polarité des groupes ester et de l'empilement régulier des groupements phényles [33].

Figure 9 : Maille triclinique du PET par Daubenay *et al.*[33]

L'histoire thermique du polymère (température de cristallisation, durée et température de recuit, taux d'étirage, etc.) va conditionner les paramètres de maille. Les paramètres communément retenus dans la littérature sont ceux déterminés par Daubenay et al [33].

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Fibres étirées à 75°C avec un recuit à 280°C	4,56	5,94	10,75	98,5	118	112

Tableau 2 : Paramètres de maille triclinique du PET calculés par Daubenay et al [33].

La cristallisation du PET est relativement lente. Dans la pratique, elle se produit soit lorsque la matière est refroidie lentement depuis l'état fondu soit par réchauffement au dessus de la température de transition vitreuse depuis l'état vitreux amorphe. L'application d'une sollicitation mécanique permet une orientation du polymère et engendre une accélération de la de cristallisation. La cristallisation sous contrainte permet le passage de temps caractéristique de quelques minutes à quelques dizaines de secondes [34, 35].

La cristallisation statique conduit à la formation d'entités semi-cristallines sphérolitiques dont le diamètre est compris entre 10^{-6} et 10^{-4} m qui rendent le polymère opaque. La cristallisation du PET après ou au cours d'une déformation, génère une microstructure texturée, constituée de petites lamelles [36, 37], par conservation de l'orientation moléculaire permettant ainsi une conservation du caractère transparent du matériau.

Plus récemment la littérature fait état de phases organisées précurseurs du cristal [38] voire de mésophase [39].

3. Le Polystyrène

Le polystyrène est obtenu par polymérisation du styrène fabriqué par alkylation du benzène par l'éthylène et déshydrogénation par l'éthylbenzène. Le Polystyrène est un polymère thermoplastique linéaire à squelette aliphatique. Son principal mode de synthèse est la polymérisation radicalaire qui conduit à un polystyrène atactique totalement amorphe (pas de stéréosélectivité).

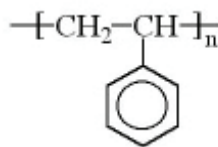


Figure 10: Stucture chimique du polystyrène

Le polystyrène atactique est un matériau transparent mais néanmoins fragile qui est communément appelé polystyrène "cristal" bien qu'étant amorphe.

L'amélioration de ses propriétés mécaniques nécessite un renforcement de la matrice thermoplastique par des nodules élastomères. Ainsi le polystyrène dit "choc" est un mélange d'une matrice en polystyrène cristal dans laquelle des nodules élastomères, généralement du polybutadiène, sont dispersés. Ce procédé conduit à une élévation de la résistance aux chocs

et une augmentation de la déformation à rupture mais en parallèle à une diminution de la rigidité et de la transparence.

3.1. Propriétés mécaniques, physiques et chimiques

La température de transition vitreuse de ce polymère se situe entre 90°C et 100°C. Les propriétés mécaniques du polystyrène évolue peu jusqu'à des températures de 20°C en dessous de la température de transition vitreuse. A l'état vitreux, ce polymère est fragile, dur et rigide. Ainsi la déformation de ce matériau, doit s'effectuer à l'état caoutchoutique dans les applications visées par le projet. Si la résistance aux acides dilués du polystyrène est bonne, les milieux organiques entraînent soit son gonflement soit sa dissolution

4. Le Polycarbonate

Le polycarbonate est un polymère amorphe dont les grades industriels ont des masses molaires de l'ordre de 20000 à 50000 g.mol⁻¹. Ces matériaux sont obtenus par polycondensation du bisphénol A et du phosphogène selon la réaction suivante :

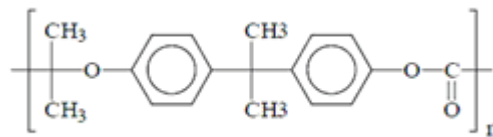


Figure 11 : Molécule de polycarbonate

Des copolycarbonates copolymérisés avec des bisphénols A et du triméthoxycyclohexanol ont été développés. Ces formulations présentent l'avantage d'être plus fluides qu'un PC en gardant une bonne transparence et une grande résistance à la déformation à chaud.

4.1. Propriétés physiques, chimique et thermique

Le polycarbonate est un polymère amorphe possédant une bonne transparence. Sa température de transition vitreuse est située aux alentours de 150°C, c'est pourquoi ce polymère est généralement utilisé à l'état vitreux. Le polycarbonate présente dans cet état une grande rigidité, un module de Young élevé (2300MPa) et une bonne résistance aux chocs même à basse température.

Il possède en outre une excellente stabilité dimensionnelle, de bonnes propriétés d'isolation, des propriétés barrière aux gaz. Ses propriétés chimiques lui permettent de n'absorber que de

faibles quantités d'eau, ce qui n'altère pas ses propriétés mécaniques. Il est résistant aux hydrocarbures aliphatiques, aux acides minéraux et organiques dilués et aux alcools. En revanche, ses propriétés sont affectées au contact prolongé d'eau chaude, ou de lessives par exemple. La stabilité du Polycarbonate aux U.V est médiocre et un jaunissement de ce polymère peut être constaté rapidement.

Malgré une mise en œuvre délicate et un prix de production élevé, le polycarbonate est un matériau très largement utilisé.

II. Modélisation du comportement des films amorphes

1. Rappels théoriques de rhéologie

La rhéologie est la science de l'écoulement et de la déformation de la matière.

Les matériaux polymères à l'état fondu présentent un comportement viscoélastique dont la définition nécessite de considérer deux corps idéaux :

- Le solide de Hooke (purement élastique): La contrainte nécessaire à la déformation d'un tel corps est instantanée et proportionnelle à cette déformation. De plus un tel corps reprend instantanément sa forme initiale dès que la contrainte est annulée. L'une des caractéristiques fondamentales est son module de rigidité qui est défini comme étant le rapport entre la contrainte et la déformation.
- Le liquide Newtonien (purement visqueux): La contrainte nécessaire à sa déformation est proportionnelle à la vitesse de déformation. La déformation est permanente même après cessation de la contrainte car l'énergie de déformation a été dissipée. La viscosité (η), rapport de la contrainte et de la vitesse de cisaillement est une des grandeurs caractéristiques d'un tel corps.

En règle générale, le comportement des polymères fondus est une combinaison de ces deux comportements : on parle de comportement viscoélastique. De plus les caractéristiques de viscosité et de rigidité peuvent dépendre de l'amplitude de la déformation. Il convient dès lors de considérer deux domaines de viscoélasticité distincts :

- Le domaine linéaire pour lequel ces caractéristiques sont indépendantes de l'amplitude de déformation, ce qui est notamment le cas pour de faibles vitesses de déformation ou de petites déformations
- Le domaine de viscoélasticité non-linéaire, pour lequel la rigidité et la viscosité sont des fonctions de l'amplitude de déformation.

Avant d'aborder une partie sur les modèles rhéologiques et leurs évolutions au cours de ces dernières décennies, il convient d'effectuer un rappel sur les concepts de mécanique utilisés en rhéologie.

1.1. Ecoulements homogènes en cisaillement et en élongation

Un écoulement est dit homogène lorsque la déformation au voisinage d'une particule est indépendant de la position de cette dernière dans le milieu déformé. Deux types d'écoulements homogènes et reproductibles à l'échelle du laboratoire peuvent être distingués : l'élongation et le cisaillement.

1.1.1. Le cisaillement [40]

1.1.1.1. Définition

Le cisaillement correspond à une déformation plane qui fait intervenir une rotation rigide. Si au cours de la déformation, une rotation des axes principaux intervient, on parle de cisaillement simple, sinon il s'agit d'un cas de cisaillement pur.

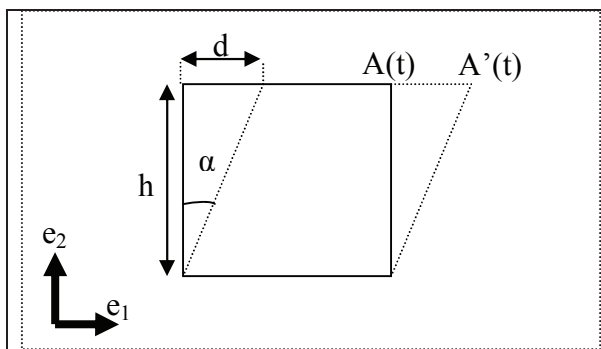


Figure 12 : Cisaillement Simple

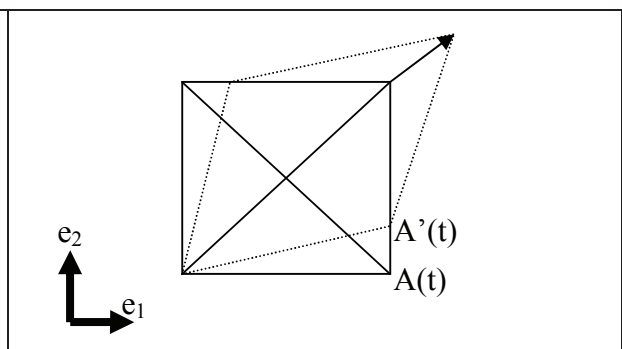


Figure 13 : Cisaillement pur

La déformation est définie comme un gradient de déplacement suivant la direction 1 par rapport à la direction 2 (cf. Figure 12 et Figure 13). En coordonnées cartésiennes, les équations de la trajectoire sous cisaillement d'une particule s'écrivent :

$$x_1 = X_1 + \gamma \times X_2 ; x_2 = X_2 ; x_3 = X_3 \quad \text{Équation 1}$$

Où γ est la déformation en cisaillement :

$$\gamma = \frac{\partial u_1}{\partial X_2} = \tan \alpha = \frac{d}{h} \quad \text{Équation 2}$$

1.1.1.2. Expression des tenseurs des déformations

L'expression du tenseur inverse de déformation peut être obtenue d'après l'Equation 1 :

$$P_t(t') \equiv \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{Équation 3}$$

Cependant dans le cas d'un comportement viscoélastique non linéaire, les déformations ne sont pas infinitésimales, et il faut donc considérer d'autres tenseurs de déformation.

Ainsi les tenseurs de Cauchy C_t et de Finger C_t^{-1} dont il est l'inverse sont calculables à partir de l'équation 3 :

$$C_t^{-1}(t') \equiv \begin{bmatrix} 1+\gamma^2 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} ; C_t(t') \equiv \begin{bmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ -\gamma & 1+\gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{Équation 4}$$

1.1.1.3. Cisaillement à vitesse de déformation constante

Les composantes de la vitesse sont d'après l'équation 1 :

$$v_1 = \frac{dx_1}{dt'} = \frac{d\gamma}{dt'} X_2 = \dot{\gamma} X_2 ; v_2 = 0 ; v_3 = 0 \quad \text{Équation 5}$$

Où $\dot{\gamma}$ est la vitesse de déformation en cisaillement. Si cette dernière est constante durant l'écoulement, la déformation s'exprime par :

$$\gamma = \dot{\gamma} (t - t') \quad \text{Équation 6}$$

Ainsi le tenseur des vitesses de déformation peut s'exprimer d'après l'équation 5 comme :

$$D \equiv \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{Équation 7}$$

1.1.2. L'élongation :

1.1.2.1. Définition

Un écoulement élongationnel se traduit par un écoulement tel que la déformation du milieu au voisinage d'un point n'engendre aucune rotation rigide.

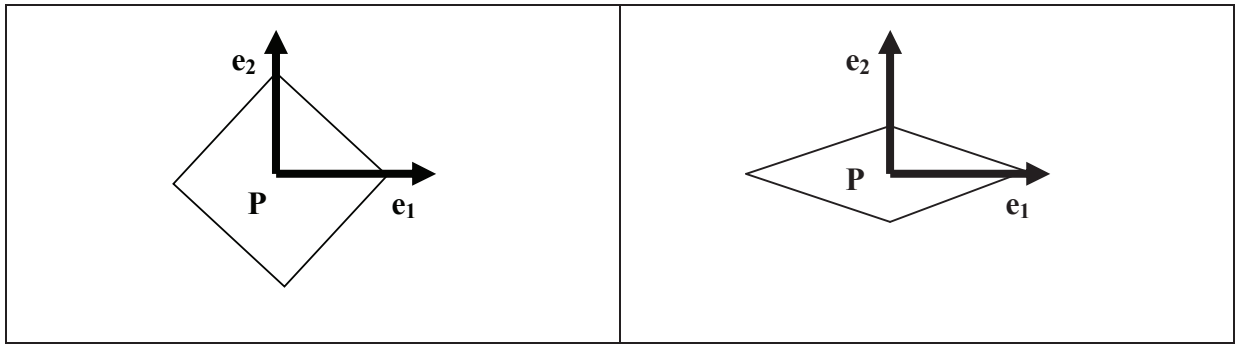


Figure 14 : Représentation schématique d'une élongation, la base locale d'espace en P définissant le repère principal de la déformation

Ainsi, il existe une base orthonormée associée au référentiel d'écoulement dans lequel les tenseurs de déformation sont diagonaux, les directions des axes principaux restant inchangées avec la déformation.

1.1.2.2. Tenseurs des déformations à vitesse de déformation constante : Classification de Stephenson

Dans cette classification, on considère le repère principal des déformations tel que la direction 1 soit relative à la plus grande vitesse de déformation notée $\dot{\varepsilon}$. m_v définit le rapport entre la vitesse de déformation suivant la direction 2 et $\dot{\varepsilon}$:

$$\dot{\varepsilon}_2 = m_v \times \dot{\varepsilon} \quad \text{Équation 8}$$

Si on considère l'hypothèse que le fluide est incompressible ($\text{tr}(\mathbf{D})=0$), les composantes du tenseur des vitesses de déformation s'exprime comme :

$$D \equiv \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & m_v & 0 \\ 0 & 0 & -(1+m_v) \end{bmatrix} \dot{\varepsilon} \quad \text{Équation 9}$$

Contrairement aux écoulements sous cisaillement pour lesquels la cinématique des écoulements n'est que fonction de la vitesse de déformation, les écoulements élongationnels sont définis par deux paramètres indépendants.

Ainsi la définition de la classification engendre que :

$$1 > m_v > -(1+m_v) \quad \text{Équation 10}$$

De cette relation, il en découle que les valeurs m_v autorisées sont comprises dans l'intervalle $[-1/2 ; 1]$

Les équations de la trajectoire d'une particule s'écrivent en termes de coordonnées cartésiennes d'après l'équation 9 comme :

$$\frac{1}{X_1} \frac{\partial X_1}{\partial t} = \dot{\varepsilon}; \quad \frac{1}{X_2} \frac{\partial X_2}{\partial t} = m_v \dot{\varepsilon}; \quad \frac{1}{X_3} \frac{\partial X_3}{\partial t} = -(1+m_v) \dot{\varepsilon} \quad \text{Équation 11}$$

Le rapport d'extension λ_e pris suivant la direction 1 entre t' et t s'écrit :

$$\lambda_e = \lambda_{e1} = \exp(\dot{\varepsilon}(t-t')) \quad \text{Équation 12}$$

Où $\dot{\varepsilon}(t-t')$ est la déformation dite d'Hencky entre t' et t ($\varepsilon = \ln(\lambda)$).

On déduit l'expression du tenseur inverse gradient de déplacement :

$$C_t(t') \equiv \begin{bmatrix} \lambda_e & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_e^{m_v} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_e^{-(m_v+1)} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 13}$$

Le tenseur de Finger s'exprime à partir de l'équation précédente :

$$C_t^{-1}(t') \equiv \begin{bmatrix} \lambda_e^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_e^{-2m_v} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_e^{-2(m_v+1)} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 14}$$

Contrairement au cisaillement pour lequel la cinématique de variation entre deux points est linéaire au cours du temps, cette variation évolue exponentiellement pour un écoulement élongationnel.

1.1.2.3. Ecoulements élongationnels: Extensions uniaxiale, équi-biaxiale et plane

Si toutes les valeurs de m comprises dans l'intervalle $[-1/2 ; 1]$ sont permises, on distingue des valeurs singulières du paramètre m pour des élongations particulières :

- Extension uniaxiale : $m_v = -1/2$
- Extension équi-biaxiale : $m_v = 1$
- Extension plane : $m_v = 0$

1.1.3. Champs des contraintes et introduction à l'équation constitutive

1.1.3.1. Tenseur des contraintes : Déviateur des contraintes

On considère une surface fermée S définissant un volume V . On note n le vecteur unitaire normal à dS , dirigé vers l'extérieur du volume, $dS = dS \cdot n$ étant un élément de surface au voisinage d'un point M . Une force f extérieure au volume de matière est appliquée sur S . Au voisinage de M , df est la force exercée sur dS . Le tenseur des contraintes τ est défini comme :

$$\lim_{dS \rightarrow 0} \frac{df}{dS} = \tau \cdot n \quad \text{Équation 15}$$

On prendra comme hypothèse que le vecteur n est maintenu fixe.

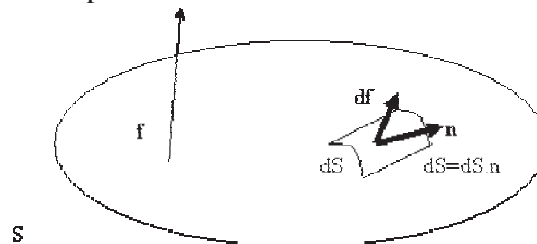


Figure 15

D'une façon générale, le tenseur total des contraintes τ peut se décomposer en une partie isotrope σ^S , assimilable à une pression hydrostatique et appelé tenseur sphérique des contraintes et un terme déviateur σ , responsable de l'écoulement :

$$\tau = \sigma^S + \sigma \quad \text{Équation 16}$$

Définissant les composantes du tenseur sphérique comme :

$$\sigma_{\alpha\beta}^S = \frac{I_1^\tau}{3} \delta_{\alpha\beta} \quad \text{Équation 17}$$

Où I_1^τ est le premier invariant du tenseur des contraintes :

$$I_1^\tau = \tau_{11} + \tau_{22} + \tau_{33} \quad \text{Équation 18}$$

Nous désignerons par le terme sphérique la valeur du rapport $I_1^\tau / 3$ et note σ^S

$$\sigma_{\alpha\beta}^S = \sigma^S \delta_{\alpha\beta} \quad \text{Équation 19}$$

1.1.4. Définition de l'équation constitutive

L'équation constitutive établit une relation entre la cinématique de l'écoulement et la contrainte appliquée à la surface d'un élément de volume d'un matériau. Elle est également nommée équation rhéologique ou loi de comportement dans la littérature. Elle permet de décrire la réponse d'un matériau à une sollicitation mécanique donnée.

1.1.4.1. Cas des fluides incompressibles

Si on considère l'écoulement d'un fluide comme incompressible, il n'est pas modifié par l'addition au tenseur des contraintes d'une pression hydrostatique uniforme p' :

$$p' = -p'I \quad \text{Équation 20}$$

Le tenseur des contraintes τ est alors calculé comme

$$\tau = -p'I + \sigma \quad \text{Équation 21}$$

Où le champ scalaire P est défini comme :

$$P = p' - \sigma^S \quad \text{Équation 22}$$

Par conséquent, p' est un champ scalaire qui ne peut être déterminé par l'équation constitutive. Seul le terme déviateur σ est responsable de l'écoulement et est le champ tensoriel des contraintes reconnu par l'équation constitutive.

1.1.4.2. Principe d'indifférence des matériaux

Le tenseur des contraintes de part sa définition est une grandeur objective, c'est à dire que sa valeur ne dépend pas du repère choisi. De manière générale, le respect du principe d'indifférence conduit à établir une loi de comportement faisant intervenir des tenseurs descriptifs de la cinématique indifférents ou tels que leurs dérivées ou intégrales par rapport au temps soient indifférentes. Ce principe impose donc un caractère d'admissibilité dans l'écriture de l'équation constitutive. Au sens mécanique, cela signifie que ce principe est satisfait si les champs intervenant dans la loi de comportement sont des grandeurs objectives

1.1.5. Equation constitutive de la viscoélasticité linéaire

1.1.5.1. Introduction aux liquides polymères : viscoélasticité

Les macromolécules constituant les polymères sont en interaction les uns des autres. Pour un polymère à l'état fondu qui s'écoule, leur comportement mécanique à l'état liquide est intermédiaire entre le comportement du solide de Hooke et celui du liquide Newtonien définissant ainsi la viscoélasticité. Ainsi la contribution élastique d'un polymère fondu tend à permettre à ce dernier à retrouver sa forme initiale après l'application d'une déformation alors que la composante visqueuse traduit sa tendance irréversible à se déformer sous l'écoulement.

1.1.5.2. Equations constitutives aux faibles déformations [41-43]

Expérimentalement, les polymères fondus présentent des effets d'inertie négligeables aux petites déformations ainsi que pour des écoulements en cisaillement (le gradient local des vitesses gouverne la viscosité). Ces matériaux peuvent être considérés comme de simple fluide. Le fluide simple selon la définition de Coleman et Noll [42] est un liquide isotrope dont la contrainte au voisinage d'un point est déterminée par la seule connaissance de l'histoire de la déformation au voisinage de ce point. Ce type de fluide est basé sur l'hypothèse qu'il existe des interactions locales entre les particules qui le compose.

Pour de petites déformations, l'expression de la contrainte s'exprime:

$$\tau = -pI + \int_{-\infty}^t m(t-t')P_t(t')dt'$$

Équation 23

En définissant la fonction mémoire comme la dérivée par rapport au temps du module de relaxation $G(t-t')$:

$$m(t-t') = -\frac{dG(t-t')}{dt} \quad \text{Équation 24}$$

Avec dans le cas d'un liquide :

$$\lim_{t' \rightarrow -\infty} m(t-t') = 0 \quad \text{Équation 25}$$

En supposant que le matériau n'est pas déformé pour $t \rightarrow +\infty$

L'équation 23 est une formulation possible de l'équation constitutive de la viscoélasticité linéaire. Ce domaine concerne les petites déformations ou petites vitesses de déformation, et dans lequel le rapport de la contrainte avec la déformation n'est fonction que du temps (ou de la fréquence en régime dynamique). Ainsi la viscosité du fluide aux temps longs est stable (on parle de régime établi ou de régime permanent) indépendant de la vitesse de déformation.

Des comportements non prévisibles par l'équation de la viscosité linéaire peuvent être observés en élongation ou en cisaillement à vitesse de déformation élevée. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la déformation ou la vitesse de déformation est élevée. Dans ces conditions, le rapport de la contrainte avec la déformation n'est pas seulement une fonction du temps et la connaissance seule du module de relaxation, caractéristique du matériau en viscoélasticité linéaire, ne suffit plus pour décrire le comportement rhéologique.

2. Les équations constitutives en viscoélasticité linéaire ou quasi linéaire

2.1. Expression de la fonction mémoire : modèle de Maxwell [40]

Le comportement viscoélastique linéaire des polymères fondus est couramment représenté par le modèle de Maxwell. Cette approche mécanique analogique permet par exemple de représenter le comportement du solide élastique de Hooke par un ressort de rigidité G et celui du liquide visqueux par un amortisseur de viscosité η . Le comportement mécanique des polymères dans la zone d'écoulement est souvent représenté par ce modèle de base. Ainsi le comportement viscoélastique des polymères est représenté par l'association en série d'un ressort représentant la phase élastique des polymères et d'un amortisseur pour modéliser le

caractère visqueux de ces derniers. On définit alors le temps de relaxation λ comme le rapport entre la viscosité et le module : $\lambda = \eta / G$

Cependant dans de nombreux cas, le comportement d'un polymère fondu n'est pas correctement décrit en ne considérant qu'un unique temps de relaxation. Ainsi le modèle de Maxwell généralisé, association en parallèle de N éléments de Maxwell simples dont chaque élément est caractérisé par un temps de relaxation $\lambda_k = \eta_k / G_k$, permet de prendre en compte un nombre plus important de temps de relaxation.

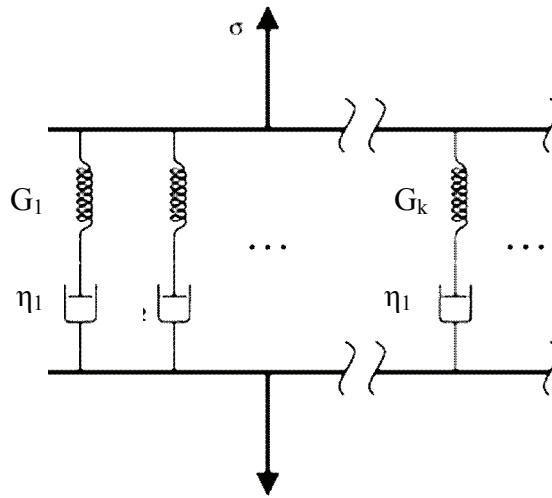


Figure 16 : Modèle de Maxwell généralisé

L'ensemble des caractéristiques (G_k, λ_k) de ce modèle constitue le spectre discret des temps de relaxation. En considérant un nombre infini de temps de relaxation séparés de $d\lambda$, ce dernier peut être étendu à un spectre continu $H(\lambda)$. A partir du spectre des temps de relaxation, on peut connaître toutes les fonctions rhéologiques et en particulier les paramètres limites comme la viscosité Newtonienne et le module au plateau caoutchoutique (en ne prenant en compte que les temps de relaxation provenant de la zone terminale et en ignorant ceux provenant de la zone de transition vitreuse).

L'équation constitutive de ce modèle peut s'écrire soit sous forme différentielle soit sous forme intégrale faisant intervenir soit le tenseur des vitesses de déformation soit le tenseur des déformations. L'expression de la fonction mémoire pour une sollicitation en cisaillement est :

$$m(t-t') = \sum_{k=1}^N \frac{\eta_k}{\lambda_k} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda_k}\right)$$

Équation 26

2.2. Le modèle de Lodge

2.2.1. Déformation d'un caoutchouc idéal [44]

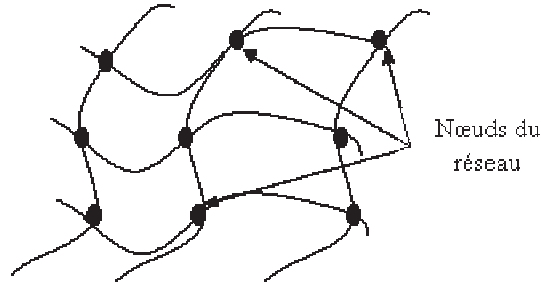


Figure 17 : Réseau réticulé

Si on déforme un caoutchouc supposé incompressible et idéalement constitué de chaînes formant un réseau parfait de n nœuds par unité de volume, le déplacement des nœuds est une fonction affine de la déformation et la contrainte s'écrit alors après une déformation entre t_0 et $t > t_0$ comme :

$$\tau(t) = -pI + nKTC_t^{-1}(t_0) \quad \text{Équation 27}$$

Avec :

n est le nombre de jonctions par unité de volume de réseau idéal

K la constante de Boltzmann

T est la température absolue

2.2.2. Modèle de la théorie des réseaux temporaires : Le liquide Caoutchoutique de Lodge [44]

Lodge a proposé une extension de l'équation constitutive du solide caoutchoutique aux solutions concentrées viscoélastiques. Ce modèle repose sur deux hypothèses principales :

- A. Le matériau est incompressible
- B. Le temps nécessaire à l'écoulement est très important comparé au temps de retour à l'équilibre thermodynamique du réseau
- C. Au repos, un nombre suffisant de longues chaînes sont liées par des enchevêtrements physiques temporaires qui forment un réseau homogène étendu à toute la solution et considéré comme gaussien.

- D. Les enchevêtrements sont perdus et renouvelés constamment du fait de l'agitation thermique. La concentration effective en jonctions formées pendant un intervalle de temps t' et $t'+dt'$, et encore présent à l'instant t est représenté par une fonction $n(t-t')dt'$ qui ne dépend que de l'intervalle de temps $(t-t')$.
- E. Les contributions isotropes aux contraintes comme la viscosité du solvant ou celles des chaînes non liées sont négligées devant la contribution non isotrope en contrainte associée au changement d'entropie de configuration du réseau déformé.

Du fait de l'hypothèse B, la contrainte totale pour un polymère fondu correspond au temps t à la somme ou l'intégrale de toutes les contributions à $t' < t$:

$$\tau(t) = -pI + kT \int_{-\infty}^t n(t-t') C_t^{-1}(t') dt' \quad \text{Équation 28}$$

L'équation constitutive du modèle de Lodge s'écrit :

$$\tau(t) = -pI + \int_{-\infty}^t m(t-t') C_t^{-1}(t') dt' \quad \text{Équation 29}$$

Remarque: L'équation 29 est obtenue en définissant la fonction mémoire $m(t-t') = kTn(t-t')$

Ce modèle analogue à celui proposé par Coleman mais avec une expression différente de la déformation est dit quasi-linéaire.

L'un des postulats fort du modèle de Lodge est de considérer que les différents segments peuvent créer statistiquement des jonctions de manière constante mais que la disparition de ces dernières l'est également. La fonction mémoire est alors identique à celle développée dans le modèle généralisé de Maxwell.

Ce modèle est représentatif de la viscosité linéaire et ne prévoit pas l'existence d'une seconde différence des contraintes normales qui est pourtant observée expérimentalement. La contrainte calculée à l'état stable et en régime linéaire dépasse d'autant plus les valeurs mesurées que la vitesse de cisaillement ou d'élongation est élevée. Pour ce modèle, il n'y a pas de plateau de viscosité élongationnelle à l'état stable (viscosité Troutonienne). En effet, bien que ce modèle décrive convenablement le comportement aux petites déformations pour

une cinématique d'écoulement élongationnelle, le modèle de Lodge prédit une augmentation infinie de la viscosité avec la déformation.

3. Les modèles rhéologiques non linéaires

Les théories de la viscoélasticité linéaire ne conviennent que pour des vitesses de déformation et des déformations suffisamment faibles pour que le principe de superposition de Boltzmann soit respecté.

Cependant, cette hypothèse est très restrictive et globalement peu adaptée dès lors que l'on s'intéresse à la mise en œuvre des polymères. En effet, les conditions de déformation sont souvent plus drastiques de telle sorte que l'on ne peut plus les considérer comme infinitésimales. Il s'en suit que le module de relaxation n'est plus indépendant de cette déformation. L'intégrale simple, traduisant le principe de superposition de Boltzmann, ne s'applique plus. Afin d'établir une équation constitutive non linéaire, il convient d'utiliser un tenseur de déformation finie (comme dans le modèle de Lodge) mais aussi de faire intervenir un module de relaxation qui dépend de l'histoire de cette déformation.

3.1. Fluide parfaitement élastique : [44-47] Modèle de Bernstein, Kearsley et Zapas

La théorie de BKZ est fondée sur un fluide de type Coleman et Noll et pour lequel un potentiel élastique peut être associé à l'histoire de la déformation. Deux hypothèses principales définissent ce fluide :

- La contrainte au temps t est l'intégrale de toutes les contributions à $t' < t$
- L'influence d'une configuration à $t' < t$ sur la contrainte au temps t , est équivalente à l'influence de l'énergie stockée au temps t' par rapport à la configuration d'équilibre. L'écart de temps $t' - t$ influe directement sur l'impact de cette énergie.

La seconde hypothèse s'écrit comme la dérivée du potentiel élastique associé à la déformation par rapport aux composantes du tenseur des déformations, par analogie avec la théorie du solide élastique.

La contrainte est exprimée comme la somme des contributions aux temps antérieurs à l'instant de l'observation. Le cœur de l'intégrale est une fonction de l'écart de temps et de la déformation par effet du potentiel élastique associé à l'histoire de la déformation.

3.1.1. Le modèle de K-BKZ

Parallèlement aux travaux de BKZ, Kaye a réalisé, indépendamment, des calculs pour le fluide incompressible. Dans ce cas, le troisième invariant engendre une variation unitaire du volume, de telle manière que le potentiel élastique varie avec la déformation suivant le premier et le deuxième invariants. Après un calcul sur le noyau de l'intégrale, où l'énergie est exprimée comme un développement en série des invariants jusqu'à l'ordre deux, les termes isotropes étant considérés dans le terme de pression, le tenseur des contraintes s'écrit sous la forme :

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + 2 \int_{-\infty}^t \left[\frac{\partial W(t-t', I_1, I_2)}{\partial I_1} C_{ij}^{-1} - \frac{\partial W(t-t', I_1, I_2)}{\partial I_2} C_{ij} \right] dt' \quad \text{Équation 30}$$

3.1.2. Le modèle K-BKZ séparable

En considérant que les effets du temps et de la déformation sont indépendants, l'énergie élastique associée à la déformation peut être factorisée et s'écrire :

$$W(t-t', I_1, I_2) = m(t-t') \times U(I_1, I_2) \quad \text{Équation 31}$$

Ainsi cette version séparable du modèle de K-BKZ permet une description non-linéaire de la déformation pour le fluide simple de Coleman et Noll grâce à une combinaison linéaire entre le tenseur de Finger et de Cauchy :

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + 2 \int_{-\infty}^t m(t-t') \times \left[\frac{\partial U(I_1, I_2)}{\partial I_1} C_{ij}^{-1} - \frac{\partial U(I_1, I_2)}{\partial I_2} C_{ij} \right] dt' \quad \text{Équation 32}$$

Toutes les fonctions rhéologiques des polymères à l'état liquide peuvent être décrites qualitativement par ce modèle. L'une des difficultés réside dans l'expression de l'énergie élastique qui doit pouvoir rendre quantitativement compte des grandeurs mesurées. L'une des grandes innovations de ce modèle consiste à combiner le tenseur de Cauchy et son inverse à l'effet d'une énergie U .

Bernstein, Kearsley et Zappas ont démontré que cette relation permet à l'équation constitutive d'être compatible à la thermodynamique. Le potentiel élastique permet de rendre compte du

taux de création local d'entropie du continuum, lorsque le matériau est soumis à une déformation.

Les différents travaux théoriques de la littérature modélisant les mécanismes de relaxation, en émettant l'hypothèse qu'il existe une relation entre la structure moléculaire des polymères liquides et leur comportement rhéologique, doivent aboutir à une forme de type BKZ pour vérifier le second principe de la thermodynamique, si l'équation constitutive est de la forme d'une intégrale simple.

Il convient également de noter que le modèle de Lodge qui est de type Coleman et Noll est en fait une forme particulière de l'écriture du modèle K-BKZ pour laquelle :

$$U(I_1, I_2) = U(I_1) = I_1 \quad \text{Équation 33}$$

3.2. Le Modèle de Wagner [48, 49]

Plusieurs approches ont été envisagées pour améliorer le modèle du liquide caoutchoutique. Ainsi Wagner propose une nouvelle équation constitutive empirique afin de palier au problème de surestimation de la contrainte prédite aux grandes déformations par le modèle de Lodge en postulant que la fonction mémoire peut dépendre de plusieurs variables (et non plus uniquement du temps). Parmi ces variables, la plus communément utilisée est l'histoire de la déformation entre t' et t .

En s'appuyant sur l'hypothèse de séparabilité selon laquelle la fonction mémoire peut être exprimée comme le produit d'une fonction du temps et d'une fonction de la déformation [50], Wagner [48, 49] propose une équation constitutive faisant intervenir l'histoire de la déformation. Compte tenu du caractère scalaire de la fonction mémoire comparé à la déformation qui est une fonction tensorielle, cette dernière est exprimée en utilisant les invariants du tenseur de Finger. Cette équation s'écrit :

$$\tau_{ij}(t) = -p\partial_{ij} + \int_{-\infty}^t m(t-t') \times h(I_1, I_2) \times C_{ij}^{-1}(t) dt' \quad \text{Équation 34}$$

Où $h(I_1, I_2)$ est la fonction d'amortissement.

La fonction mémoire ne dépendant que du temps, cette dernière est analogue à celle utilisée en viscoélasticité linéaire. Elle peut donc être facilement obtenue en connaissant le spectre des temps de relaxation.

La fonction $h(I_1, I_2)$ est appelée fonction d'amortissement. Elle ne dépend que de la déformation par l'intermédiaire du premier et du deuxième invariants du tenseur de Finger et est comprise entre 0 et 1. Pour de faibles déformations, lorsque l'on reste proche du domaine linéaire, la fonction d'amortissement est égale à 1, ce qui correspond au cas du liquide caoutchoutique. Par contre cette fonction est décroissante dès lors que la déformation augmente.

Contrairement au modèle de Lodge pour lequel la densité d'enchevêtrements du réseau formé par les macromolécules n'est pas perturbée par la déformation, la fonction d'amortissement du modèle de Wagner peut être perçue comme la probabilité qu'une jonction créée à l'instant t' ne soit pas détruite entre t' et t sous l'effet de la déformation.

De plus si une augmentation de la déformation entraîne intuitivement une perte de jonction, le phénomène contraire n'est pas vrai. Seule l'agitation thermique peut recréer des jonctions (mouvement Brownien). Ainsi Wagner et Stephenson [51-54] ont pris en compte cette hypothèse d'irréversibilité en remplaçant dans l'équation 35, la fonction $h(I_1, I_2)$ par une fonctionnelle $\mathcal{H}(I_1, I_2)$ qui prend la valeur minimale de $h(I_1, I_2)$ entre t' et t . Lorsque la déformation est toujours croissante, il est possible d'utiliser directement la fonction d'amortissement $h(I_1, I_2)$.

Cette fonction d'amortissement a été déterminée expérimentalement par Wagner à partir de différentes expériences à vitesse de déformation constante en cisaillement ou en élongation :

$$\text{Cisaillement : } h(\gamma) = \frac{\frac{\sigma_{\text{exp}}(t)}{G(t)} - \int_0^t \frac{\sigma(t')m(t')}{G(t')^2} dt'}{\gamma} \quad \text{Équation 35}$$

$$\text{Élongation uni-axiale : } h^E(\varepsilon) = \frac{\frac{\sigma_{\text{exp}}(t)}{G(t)} - \int_0^t \frac{\sigma(t')m(t')}{G(t')^2} dt'}{\exp(2\varepsilon) - \exp(-\varepsilon)} \quad \text{Équation 36}$$

$$\text{Elongation équiuniaxiale : } h^B(\varepsilon) = \frac{\frac{\sigma_{\text{exp}}(t)}{G(t)} - \int_0^t \frac{\sigma(t')m(t')}{G(t')^2} dt'}{\exp(2\varepsilon) - \exp(-4\varepsilon)} \quad \text{Équation 37}$$

Ces quantifications reposent sur l'écart observé entre la théorie du liquide caoutchoutique et l'expérience.

Remarque : σ_{exp} représente la contrainte expérimentale de cisaillement ou d'élongation et σ la première différence des contraintes normales dans les équations 35 à 37.

Cependant différentes formes théoriques ont été proposées faisant intervenir les invariants I_1 et I_2 du tenseur de Finger et plus généralement un invariant généralisé (J =fonction $h(I_1, I_2)$) qui est la combinaison de ces deux invariants.

3.2.1. Expression de K-BKZ utilisant le modèle de Wagner

Larson supposa que la fonction d'amortissement avait pour origine l'énergie potentielle élastique $U(I_1, I_2)$. L'idée essentielle est l'utilisation de l'ajustement de la fonction d'amortissement pour obtenir une expression ad'hoc du potentiel élastique $U(J)=U(I_1, I_2)$ qui convient pour le matériau étudié. Si une telle expression est possible, les fonctions rhéologiques sont calculées à partir d'un modèle K-BKZ et l'existence d'un second coefficient des contraintes normales en cisaillement est prévu par le modèle.

Les modèles de Wagner appartiennent au terme générique modèle de K-BKZ. En effet, en considérant l'invariant généralisé avec $\alpha < 1$:

$$I = \alpha I_1 + (1 - \alpha) I_2 \quad \text{Équation 38}$$

Osaki [55] a retenu une forme double exponentielle pour modéliser le comportement en cisaillement du LDPE :

$$h(I) = b \cdot \exp(-n_1 \sqrt{I-3}) + (1-b) \cdot \exp(-n_2 \sqrt{I-3}) \quad \text{Équation 39}$$

Ainsi par identification entre le modèle de Wagner (Equation 35) utilisant l'équation ci dessus et l'équation constitutive de K-BKZ (Equation 32) en cisaillement, l'expression de $U(J)$ devient :

$$U(I) = \frac{2b}{n_1^2} \left[1 - (n_1 \sqrt{I-3} + 1) \cdot \exp(-n_1 \sqrt{I-3}) \right] + \frac{2(1-b)}{n_2^2} \left[1 - (n_2 \sqrt{I-3} + 1) \cdot \exp(-n_2 \sqrt{I-3}) \right] \quad \text{Équation 40}$$

La détermination de la fonction d'amortissement en cisaillement mais également en élongation a fait l'objet de nombreux travaux résumés par Wagner [56] sur les fonctions d'amortissement en rhéologie.

Les fonctions analytiques d'amortissements en cisaillement :

La première expression analytique en cisaillement a été proposée par Wagner (1976) [48] pour modéliser le comportement rhéologique des polymères branchés en cisaillement à taux de cisaillement constant.

$$h(I_2) = e^{-n\sqrt{I_2-3}} \quad \text{Équation 41}$$

En ne considérant que le second invariant du tenseur de Finger en cisaillement ($I_2 = \gamma^2 + 3$), l'équation précédente est équivalente à :

$$h(\gamma^2) = e^{-n\sqrt{\gamma^2}} \quad \text{Équation 42}$$

Différentes valeurs du paramètre n ont été déterminées. Ainsi $n=0.143$ pour un polyéthylène basse densité (LDPE). L'étude d'un polypropylène à 200°C a permis de déterminer $n=0.23$ afin d'optimiser la modélisation de mesures effectuées en cisaillement continu.

Pour le même polymère, Laun proposa plus tard (1978)[57] une somme de deux exponentielles semblant mieux convenir pour décrire la fonction d'amortissement sur une plus grande plage de déformation puisque cela permis une prédiction plus précise jusqu'à $\gamma=30$ contre $\gamma=10$ pour une fonction d'amortissement à une seule exponentielle.

$$h(\gamma) = f_1 e^{-n_1 \gamma} + f_2 e^{-n_2 \gamma} \quad \text{Équation 43}$$

Les trois paramètres matériaux ont été déterminés pour le matériau mentionné précédemment (LDPE) ainsi $f_1=0.57$; $f_2=f_1-1=0.43$; $n_1=0.310$ et $n_2=0.106$.

Si ces formes ont généré de bons résultats pour de grandes déformations, elles ont cependant démontré leurs limites aux faibles déformations puisqu'elles tendent à sous-estimer la

fonction d'amortissement. Ainsi Papanastasiou [58] et al ont proposé une forme sigmoïdale plus convenable.

$$h(\gamma) = \frac{\alpha}{\alpha + \gamma^2} = \frac{1}{1 + a\gamma^2} \quad \text{Équation 44}$$

Avec $a=1/\alpha$

Cette fonction a été appliquée à l'analyse du comportement en cisaillement de deux polydimethylsiloxanes (PDMS), un LDPE et un PS à l'état fondu. En règle générale, il a été démontré que la valeur α est plus faible pour les polymères linéaires que pour les topologies branchées et que $a=0.18$.

Larson [59] a démontré que l'équation 44 peut être rapprochée de celle prédite par la théorie moléculaire de Doi et Edwards.

Cependant la forme de la fonction d'amortissement exprimée par l'équation 44 a démontré ces limites pour prédire le comportement rhéologique en cisaillement pour des polymères présentant une faible distribution de masses molaires dans des modèles séparables de K-BKZ. Afin de permettre la simulation du comportement rhéologique en cisaillement de polymères présentant de grandes distributions de masses molaires, une forme généralisée de l'équation 44 a été proposée par Soskey et Winter (1984) [60]:

$$h(\gamma) = \frac{1}{1 + a\gamma^b} \quad \text{Équation 45}$$

Des valeurs du paramètre b respectivement 1.39 et 1.57 pour du LDPE à 150°C et du PS à 180°C ont été déterminées.

Les fonctions analytiques d'amortissements en élongation :

A l'instar des fonctions d'amortissement analytiques développées en cisaillement, des fonctions basées sur les invariants ont permis la modélisation de la viscosité élongationnelle transitoire. Ainsi Wagner proposa (1978) [49] une expression pour du LDPE à 150°C :

$$h(\varepsilon) = [a \times \exp(2\varepsilon) + (1-a) \times \exp(m\varepsilon)]^{-1} \quad \text{Équation 46}$$

Avec $a=\exp(-2\varepsilon_0)$, $\varepsilon_0=3.0$ et $m=0.30$

Cette étude démontra également la pertinence de la séparabilité temps/déformation, c'est à dire que le résultat de la fonction d'amortissement en élongation ne dépend que de la déformation sans erreur expérimentale.

Les fonctions analytiques d'amortissement valables en cisaillement et en élongation :

Cependant, d'importants efforts ont été réalisés afin d'établir une fonction d'amortissement applicable aussi bien pour des expériences en cisaillement qu'en élongation. L'une des premières suggestions consistait à maintenir la description avec une simple exponentielle :

$$h(I) = e^{-n\sqrt{I-3}} \quad \text{Équation 47}$$

I étant l'invariant généralisé, combinaison linéaire des deux premiers invariants du tenseur de Finger, I_1 et I_2 .

$$I = \alpha I_1 + (1-\alpha)I_2 \quad \text{Équation 48}$$

La valeur du paramètre α est comprise entre 0 et 1 et dans le cas du LDPE les valeurs n et α ont été respectivement déterminées comme 0.18 et 0.032. Cependant, cette forme ne conduit pas à une valeur limite de la viscosité élongationnelle aux fortes déformations. Ainsi une fonction généralisée a été développée pour palier à ce problème :

$$h(I) = f_1 e^{-n_1 \sqrt{I-3}} + f_2 e^{-n_2 \sqrt{I-3}} \quad \text{Équation 49}$$

I correspond au paramètre défini dans l'équation 48 avec une valeur de $\alpha=0.032$ et les trois paramètres sont identiques à ceux déterminés par Laun pour le LDPE (équation 49). Cette forme a permis de modéliser le comportement en cisaillement et en élongation jusqu'à des déformations respectivement de l'ordre de $\gamma \approx 31$ et $\varepsilon \approx 5$.

Une autre forme généralisée de la fonction d'amortissement basée sur le modèle sigmoïdale fut proposée par Papanastasiou (1983) [58, 61]:

$$h(I_1, I_2) = \frac{\alpha}{(\alpha - 3) + \beta I_1 + (1 - \beta) I_2} \quad \text{Équation 50}$$

Dans cette forme, le paramètre α est déterminé par des expériences en cisaillement alors que le paramètre β est obtenu par des expérimentations en élongation uni ou bi-axiale.

3.3. Doi et Edwards : Modèle de la dynamique moléculaire [62-66]

La dynamique moléculaire permet de modéliser et d'expliquer le comportement viscoélastique en termes de mouvements moléculaires. Ainsi Rouse proposa d'idéaliser une macromolécule comme un ensemble de N billes reliées entre elles par des ressorts représentant les multiples configurations possibles (chaîne gaussienne ou idéalement flexible). Ces entités en concentration donnée baignent dans un solvant sans interaction thermodynamique interchaînes, ni volume exclu (l'espace occupé par les chaînes est négligé). Un bilan des forces appliquées aux molécules (forces de frottement hydrodynamique avec le solvant qui tendent à aligner les segments dans l'écoulement, mouvement brownien qui tend à s'opposer aux précédentes forces et à désorganiser le système, force interne résultant des connecteurs dépendant de la configuration) conduit à une équation de comportement aux petites déformations de type Maxwell généralisé. Les temps de relaxation de ce modèle applicable aux polymères fondus monomoléculaire de masse molaire M sont proportionnels au carré de la masse molaire et le temps le plus long est le temps de Rouse. Ce modèle est en bon accord avec les observations expérimentales pour des fractions de masses inférieures à la masse critique d'apparition des enchevêtrements.

Au delà de cette masse molaire, une forme théorique du potentiel élastique relié à la déformation des chaînes macromoléculaires linéaires a été établie par le modèle de la dynamique moléculaire de Doi et Edwards.

Le concept de reptation postulé par De Gennes [67] est à la base de ce modèle en prenant en compte notamment l'effet des enchevêtrements sur le mouvement d'une chaîne macromoléculaire, qui a les propriétés intrinsèques du modèle de Rouse. Une chaîne enchevêtrée voit sa mobilité dans une direction perpendiculaire à son axe limitée à une courte distance comparée à sa longueur curviligne. Cette distance correspond à la distance entre enchevêtrements. Edwards et De Gennes représentent ces contraintes topologiques par un potentiel de la matrice sur la chaîne qui peut être vu comme un « tube » dont le diamètre est donné par la distance entre enchevêtrements a . Ce potentiel isole une chaîne des autres chaînes environnantes de sorte que la modélisation du déplacement d'une chaîne choisie arbitrairement permet de connaître la répartition isotrope des contraintes dans tout le matériau.

A l'état d'équilibre, une chaîne macromoléculaire est composée de N_0 segments de longueur b . Le principal postulat de Doi et Edwards consiste à dire que la chaîne réelle se meut autour d'une chaîne primitive dont la longueur curviligne L correspond à celle du tube et passe par N jonctions de type « anneaux glissants », au travers desquels la chaîne peut passer librement, et distants entre eux d'une longueur correspondante à la distance entre enchevêtrements. La chaîne primitive ainsi que les N sous-chaînes qui la compose sont considérées comme gaussienne, donc :

$$N_0 b^2 = N a^2 \quad \text{Équation 51}$$

Le retrait de la chaîne engendrant la déformation latérale du tube est impossible dans ce modèle ce qui impose que la chaîne macromoléculaire soit tendue à ses extrémités par une force calculable par la statistique des chaînes :

$$F_{eq} = 3KT/a \quad \text{Équation 52}$$

Aux temps courts, les mouvements moléculaires sont des mouvements latéraux limités dans l'espace du tube; aux temps longs, la conformation du tube change lors du mouvement de la chaîne; créant et détruisant les extrémités du tube.

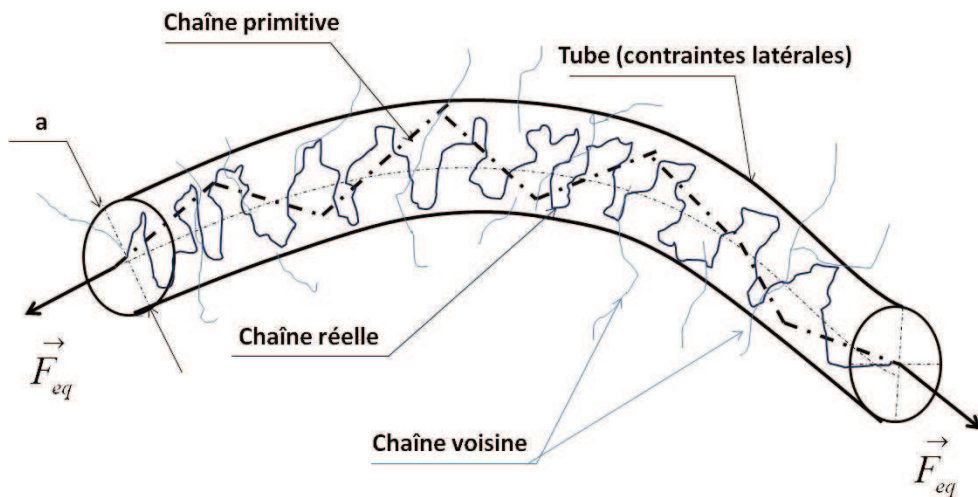


Figure 18 : Modèle du tube et concept de la chaîne primitive [68]

Lorsque la chaîne est soumise à un échelon de déformation, cette dernière doit relaxer. Doi et Edwards calculent cette relaxation en considérant un vecteur unitaire tangent à la chaîne primitive u qui est déformé selon la relation : $u' = C_t u$.

Le processus de relaxation de la chaîne est triple. Dans un premier temps, la déformation engendre un déséquilibre en densité de monomères par unité de longueur curviligne et ces derniers doivent se déplacer à l'intérieur des segments afin de retrouver un état d'équilibre. Ceci correspond à la déformation du tube originellement défini. Ces premiers mouvements locaux sont à l'origine du second processus au cours duquel la chaîne réelle retrouve sa longueur d'arc d'équilibre mais en perdant des enchevêtrements. Ces deux phases de retour à l'équilibre correspondent à des processus de diffusion de type Rouse avec des temps caractéristiques relativement proches. Ces deux processus sont décrits comme une seule et unique étape dans la publication d'origine. Les anneaux sont considérés comme fixes aux vues des faibles intervalles de temps de ces processus. Cette hypothèse revient à supposer que les segments des chaînes primitives se déforment affinement avec la déformation macroscopique après un saut de déformation.

Le troisième processus fait intervenir l'étape de reptation proprement dite. La chaîne se désengage alors du tube déformé et retrouve sa configuration d'équilibre en changeant de tube par diffusion curviligne.

Les temps de relaxation du modèle varient selon le cube de la masse molaire et le temps le plus long ou caractéristique de ce phénomène est le temps de reptation.

Les calculs théoriques permettent de déterminer une fonction mémoire et un tenseur des déformations. L'équation constitutive se présente sous la forme d'une intégrale simple :

$$\tau_{\alpha\beta}(t) = -p\delta_{\alpha\beta} + \int_{-\infty}^t m(t-t')Q_{\alpha\beta}[C_t(t')]dt' \quad \text{Équation 53}$$

$Q[C_t(t')] = Q_t(t')$ est le tenseur d'orientation. Ce tenseur permet la quantification de la distribution des orientations dans la configuration déformée (temps t') relativement à la configuration de référence (temps t), pour un ensemble de vecteurs unitaires dont la distribution est isotrope pour une configuration de référence.

Si on émet l'hypothèse selon laquelle les segments s'orientent indépendamment les uns des autres, ce tenseur s'écrit comme l'intégrale sur l'angle solide du produit dyadique de deux vecteurs unitaires de la chaîne à la configuration de référence, le facteur de normalisation 5 étant introduit afin de recouvrir la déformation en cisaillement γ et aux petites déformations.

$$Q_i(t') = 5 \cdot \left\langle \frac{u' u'}{u'^2} \right\rangle = \frac{5}{4\pi} \iint \frac{u' u'}{u'^2} \sin \theta d\theta d\varphi \quad \text{où } u' = |C_t \cdot u| \quad \text{Équation 54}$$

L'équation constitutive de Doi-Edwards s'écrit sous la forme phénoménologique de Wagner par définition de la fonction d'amortissement comme $h_{DE} = Q_i(t') / C_t^{-1}(t')$:

$$\tau(t) = -pI + \int_{-\infty}^t m(t-t') h_{DE} C_t^{-1}(t') dt' \quad \text{Équation 55}$$

Doi et Edwards ont proposé une forme théorique de la fonction d'amortissement dans un modèle intégral simple et séparable, qui quantifie l'orientation des segments des chaînes polymères lorsqu'un écoulement modifie la métrique du matériau.

Les expressions de la fonction d'amortissement ont été calculées pour des écoulements en cisaillement et en élongation uni-axiale par Doi et Edwards alors que Urakawa et *al.* [69] ont établi la forme de cette fonction pour une sollicitation en élongation équibiaxiale :

Cisaillement :

$$h_{DE} = \frac{5}{\gamma^2} \int_0^1 \left(1 + \frac{x^2 \gamma^2 - 1}{\sqrt{x^4 (\gamma^4 + 4\gamma^2) - 2\gamma^2 x^2 + 1}} \right) dx \quad \text{Équation 56}$$

Elongation uniaxiale :

$$h_{DE}^E = \frac{15}{2} \frac{\lambda^4}{(\lambda^3 - 1)^2} \left(1 - \frac{\tan^{-1} \sqrt{(\lambda^3 - 1)}}{\sqrt{(\lambda^3 - 1)}} \right) - \frac{5}{2} \frac{\lambda}{(\lambda^3 - 1)} \quad \text{Équation 57}$$

Elongation équibiaxiale :

$$h_{DE}^B = \frac{15}{2} \frac{\lambda^4}{(\lambda^6 - 1)^2} \left(1 - \frac{\tanh^{-1} \sqrt{(\lambda^6 - 1)/\lambda^6}}{\sqrt{(\lambda^6 - 1)}} \right) - \frac{5}{2} \frac{\lambda^4}{(\lambda^6 - 1)} \quad \text{Équation 58}$$

Le modèle Doi-Edwards aboutit donc à une forme de type intégrale simple séparable de type K-BKZ, dont l'énergie élastique associée à la déformation a été déterminée par Currie [70]:

$$U_{DE}(J) = \frac{5}{2} \ln \left(\frac{J}{7} \right) \quad \text{avec} \quad J = I_1 + 2\sqrt{I_2 + 13/4} - 1 \quad \text{Équation 59}$$

Il est cependant plus aisé de calculer la fonction d'amortissement au sens de Doi et Edwards en fonction de l'invariant généralisé J :

$$h_{DE} \cdot C_t^{-1} = \frac{\partial U_{DE}}{\partial I_1} \cdot C_t^{-1} - \frac{\partial U_{DE}}{\partial I_2} \cdot C_t \quad \text{Équation 60}$$

La résolution de l'équation précédente pour différentes cinématiques a été réalisée par Wagner [71]:

Cisaillement :
$$h_{DE} = \frac{5}{J} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{I_2 + 13/4}} \right) \quad \text{Équation 61}$$

Elongation uniaxiale :
$$h_{DE} = \frac{5}{J} \left(1 + \frac{1}{\lambda \sqrt{I_2 + 13/4}} \right) \quad \text{Équation 62}$$

Elongation équi-biaxiale :
$$h_{DE} = \frac{5}{J} \left(1 + \frac{\lambda^2}{\sqrt{I_2 + 13/4}} \right) \quad \text{Équation 63}$$

Le potentiel élastique de Doi et Edwards tend à sous estimer les mesures sur les écoulements élongationnel selon des observations de Wagner en régime non linéaire. En revanche, en cisaillement, un bon accord avec les viscosités mesurées au début de la zone pseudo-plastique est observé (chute de la viscosité stationnaire avec une augmentation de la vitesse de déformation).

3.4. Le modèle de Marrucci et de Cindio.

D'après leur modèle [72] , la déformation du tube est isochore, ce qui engendre la variation du diamètre du tube contrairement aux hypothèses initiales du modèle de Doi-Edwards.

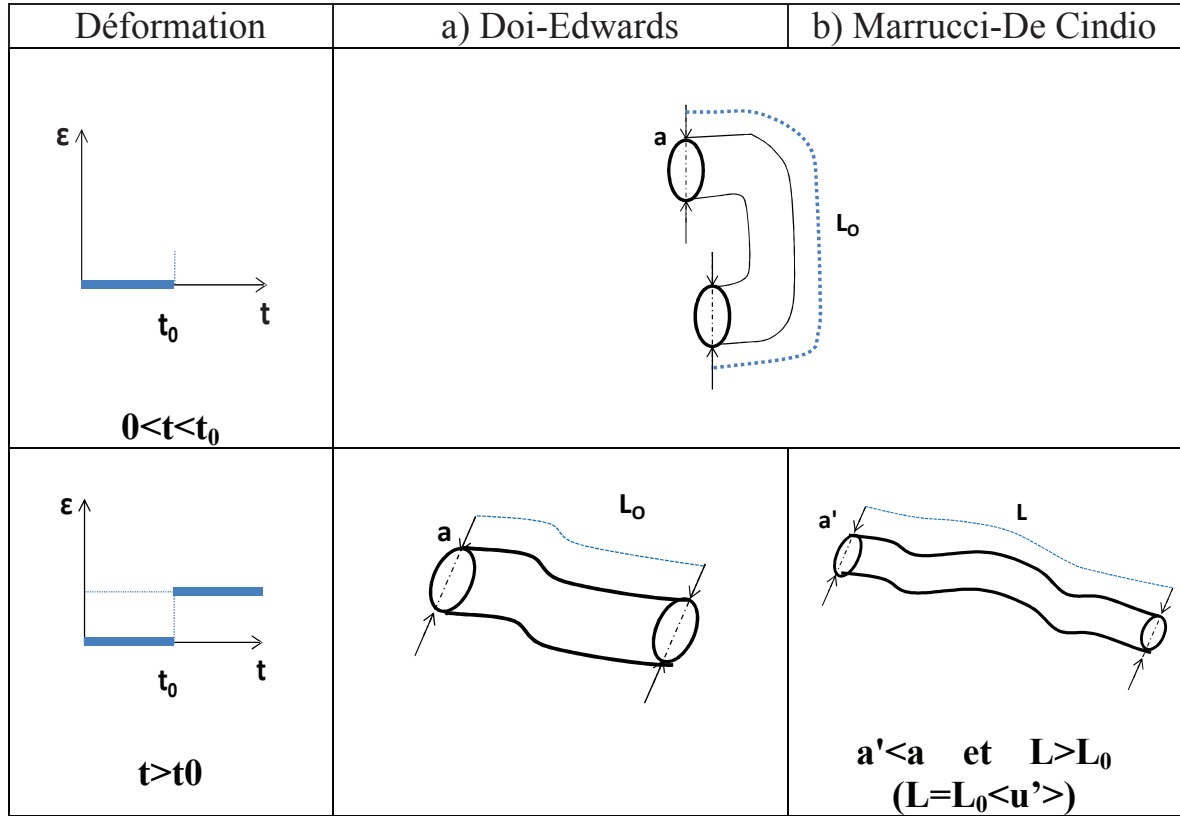


Figure 19 : Configuration du tube de diamètre a , à l'équilibre ($t < t_0$) et après un saut de déformation appliqué à l'instant t_0 , dans le cas du modèle de Doi-Edwards (a) et du modèle de Marrucci-De cinto (b).

Ainsi la force entre les segments de chaînes n'est plus constante et égale à la tension d'équilibre durant l'écoulement. L'allongement du tube est une fonction affine de la déformation ($L = L_0 \cdot u'$) et en suivant l'hypothèse selon laquelle le volume reste constant l'expression du diamètre s'écrit $a(u') = a_0 / \sqrt{u'}$. La force entre segments de la chaîne primitive devient $F(u') = F_{eq} \sqrt{u'}$ où F_{eq} correspond à la tension d'équilibre.

Ce modèle aboutit à une perte d'enchevêtrements moindre que celle calculée par le modèle de Doi et Edwards après les deux premiers processus (de type Rouse), car la chaîne réelle ne garde non plus sa densité en monomère par unité de longueur d'arc à l'équilibre mais une densité de monomère par unité de volume.

Un tenseur d'orientation modifié apparaît dans l'équation constitutive avec l'approximation de l'alignement indépendant.

$$Q_i(t') = 5 \left\langle \frac{u' \cdot u'}{u} \right\rangle \quad \text{Équation 64}$$

Compte tenu du tenseur d'orientation du modèle de Doi et Edwards et de la forme ci dessus obtenue par Marrucci et Cindio, l'hypothèse d'une déformation isochore et affine du tube engendre l'équation constitutive :

$$\tau(t) = -pI + \int_{-\infty}^t m(t-t') \cdot \langle u' \rangle \cdot h_{DE} \cdot C_i^{-1}(t') dt' \quad \text{Équation 65}$$

En confrontant ce modèle avec des mesures en extension uniaxiale pour un PMMA, Marrucci et al [72] ont constaté que les contraintes calculées sont supérieures aux valeurs obtenues par l'expérience. Plusieurs observations ont montré que ce modèle ne prédit pas de viscosité à l'état stable aux grandes vitesses de déformation. Ces constats s'expliquent aisément par le poids trop important du terme d'étirement des segments des chaînes primitives exprimé dans le modèle par $\langle u' \rangle$. Ce terme est en compétition avec le terme d'orientation du tube, exprimé d'après la fonction d'amortissement de Doi et Edwards h_{DE} .

Si le calcul de $\langle u' \rangle$ en cisaillement n'a pas de solution analytique connue, les calculs pour des écoulements uni et équi-biaxiale sont donnés par :

Elongation uniaxiale : $\langle u' \rangle = \frac{1}{2} \lambda \left[1 + \frac{\sinh^{-1} \sqrt{\lambda^3 - 1}}{\sqrt{\lambda^3 (\lambda^3 - 1)}} \right] \quad \text{Équation 66}$

Elongation biaxiale : $\langle u' \rangle = \frac{1}{2\lambda^2} \left[1 + \frac{\lambda^6}{\sqrt{\lambda^6 - 1}} \sin^{-1} \frac{\sqrt{\lambda^6 - 1}}{\sqrt{\lambda^6}} \right] \quad \text{Équation 67}$

Cisaillement : $\langle u' \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[1 + \gamma \sin^2 \theta (\sin 2\varphi + \gamma \sin^2 \varphi) \right]^{\frac{1}{2}} \sin \theta d\theta d\varphi \quad \text{Équation 68}$

3.5. Wagner et Schaeffer : Vers le modèle MSF [73-76]

En considérant que la force qui s'exerce entre deux segments de la chaîne primitive après les deux premiers processus ne dépend que de la valeur moyenne de l'étirement $\langle u' \rangle$ d'un

segment, Wagner et Schaeffer ont proposé une modification du modèle de Doi et d'Edwards. La fonction moléculaire f représente le rapport entre la tension d'équilibre des segments de la chaîne primitive et la tension des segments déformés.

$$F = F_{eq} \cdot f(\langle u' \rangle) \quad \text{Équation 69}$$

Ainsi le tenseur des déformations s'écrit :

$$S^{ws} = f^2(\langle u' \rangle) \cdot Q t \quad \text{Équation 70}$$

Où $Q t$ correspond au tenseur orientationnel tel qu'il fut établi par Doi et Edwards, de telle manière que l'équation constitutive est:

$$\tau(t) = -pI + \int_{-\infty}^t m(t'-t) \cdot f^2(\langle u' \rangle) \cdot h_{DE} \cdot C_t^{-1}(t') dt' \quad \text{Équation 71}$$

Pour ces deux auteurs, le comportement non-linéaire des polymères fondus est vu comme la conséquence d'un étirement et d'une orientation des segments de la chaîne primitive. La fonction f^2 n'est pas établie de manière explicite par les auteurs, elle doit être mesurée à partir d'expériences à vitesse de déformation constante en élongation uniaxiale. La fonction $f^2(\langle u' \rangle)$ est ajustée sur tout le domaine de déformation en interpolant le rapport entre la valeur mesurée de la fonction d'amortissement suivant la méthode de Wagner (Equation 36) et la fonction d'amortissement théorique de Doi et Edwards en élongation uniaxiale (Equation 66). Ce rapport est tracé en fonction de $\langle u' \rangle$:

$$\text{Elongation uniaxiale :} \quad f^2(\langle u' \rangle) = h_{XP}^E / h_{DE} \quad \text{Équation 72}$$

Remarque : Une expression analogue peut être calculée pour une déformation élongationnelle équi-biaxiale en calculant $\langle u' \rangle$ suivant l'équation 67.

Le modèle de Marrucci et de De Cindio établit de façon théorique la fonction f^2 en émettant l'hypothèse que le tube est déformé à volume constant et de manière affine. La variation de cette fonction est linéaire avec $\langle u' \rangle$ aux petites déformations. Ces conclusions sont étayées par des expériences réalisées sur du PS, du PEHD et du PEBD confirmant ainsi le modèle de Marrucci et De Cindio

$$f^2 = \langle u' \rangle = \left\langle |C_t \cdot u| \right\rangle \quad \text{pour} \quad \langle u' \rangle \rightarrow 1 \quad \text{Équation 73}$$

Pour des déformations plus importantes, les polymères linéaires montrent un effet moindre de f^2 prouvant que l'étirement n'est dès lors plus une fonction affine de la déformation. Les chaînes réelles tendent à relaxer sous la contrainte. La viscosité augmente entraînant un ralentissement dans le processus d'étirement et d'orientation des segments des chaînes primitives. La diminution du diamètre du tube est moins importante que lors d'un étirement affine, les contraintes topologiques augmentant de plus en plus rapidement avec la déformation. Les polymères ramifiés démontrent le rôle des jonctions des chaînes du matériau. Ils peuvent être comparés à un caoutchouc puisque la dynamique des chaînes fixées entre les deux points de ramification est différente, les bouts de ces chaînes n'étant plus libres.

Un modèle de caoutchouc composé de chaînes enchevêtrées entre jonctions permanentes a été établi indépendamment par Marrucci [77] et Graessley [78]. Dans ce type de structure, le nombre d'enchevêtrements ne diminue pas après un saut de déformation puisque les chaînes sont fixées à leurs deux extrémités par des jonctions. L'une des hypothèses du modèle est que la tension de deux chaînes à un point d'enchevêtrement est la même pour les deux chaînes et que les jonctions sont attirées affinement avec la déformation ($L=L_0\langle u' \rangle$). Pour un caoutchouc de N enchevêtrements par chaîne la contrainte s'écrit :

$$\sigma(t) = 3cNKT \langle u' \rangle \left\langle \frac{u'u'}{u'} \right\rangle \quad \text{Équation 74}$$

Si la fonction moléculaire est déterminée au sens de Wagner et de Schaeffer dans le modèle du caoutchouc enchevêtré :

$$f^2 = \langle u' \rangle^2 \quad \text{Équation 75}$$

Dans le cas des polymères présentant des ramifications, la fonction moléculaire traduit la contribution des segments entre branchements mais également la contribution des chaînes libres.

Le modèle de Wagner et Schaeffer apporte une correction au modèle de Doi et Edwards dans l'hypothèse de séparabilité en supposant que la déformation impose un étirement moyen des segments de chaînes primitives, empêchant celle-ci de retrouver une longueur d'équilibre avant le processus de diffusion par reptation. Ce modèle est un compromis entre les modèles de réseaux temporaires et le modèle du tube. Ainsi la fonction moléculaire $f^2(\langle u' \rangle)$, lorsqu'elle ne varie plus linéairement avec l'étirement moyen d'un segment de chaîne, signifie que le tube ne garde plus un volume constant au cours de la déformation. La modification des

contraintes topologiques sur une chaîne est supposée n'être fonction que de la déformation mais elle n'est pas spécifiquement explicitée pour tout le domaine de déformation observable sur un polymère liquide.

Cependant la fonction moléculaire f^2 déterminée expérimentalement pour l'élongation uniaxiale et l'élongation équi-biaxiale aboutit à une surestimation de la viscosité en élongation plane et en cisaillement. Ce phénomène fut observé expérimentalement par Wagner et Schaeffer pour un PEBD notamment. Ainsi ils proposèrent une expression ad'hoc afin de différencier la fonction moléculaire de la cinématique d'écoulement.

$$\tau(t) = -pI + \int_{-\infty}^t m(t-t') \cdot \left[1 + (f^2 - 1) \cdot e^{-c_{WS} \cdot p \cdot \langle u' \rangle} \right] h_{DE} C_t^{-1}(t') dt' \quad \text{Équation 76}$$

Avec :

- $c_{WS}=0.57$ considérée comme une constante universelle
- $p=0$ pour une élongation uniaxiale et équi-biaxiale
- $p=0.5$ pour une élongation plane et en cisaillement.

La fonction f^2 est déterminée expérimentalement aussi bien en élongation uniaxiale et équi-biaxiale suivant (72) de sorte que l'équation précédente est analogue (76) à l'équation (71) pour ces deux types d'élongation ($p=0$).

4. Autres exemples de modélisation du comportement des matériaux amorphes

Les modèles viscoélastiques évoqués précédemment ne sont uniquement valables que pour des déformations du matériau à l'état caoutchoutique, c'est à dire au dessus de la température de transition vitreuse pour les matériaux amorphes. Cependant, d'autres modèles peuvent être utilisés pour les mêmes desseins. Dans la suite des travaux, ces modèles ne seront pas utilisés, c'est pourquoi la description qui en est faite n'est que succincte.

4.1. Le modèle de Phan-Thien et Tanner (PTT)

Le modèle de Phan-Thien-Tanner est dérivé, à l'instar du modèle de Lodge, de la théorie du réseau enchevêtré dans des solutions concentrées viscoélastiques. Le mouvement des jonctions du réseau n'est pas strictement lié aux mouvements des points du continuum mais

elles peuvent avoir un mouvement de glissement. Le taux de création et de destruction des jonctions dépend de l'énergie instantanée du réseau ou de manière équivalente à la moyenne du déplacement de ce dernier [79]. Cependant ce modèle prédit un comportement oscillatoire lors de la sollicitation en cisaillement qui n'est pas observé expérimentalement. De plus selon Stephenson [80], bien que le modèle viscoélastique non linéaire du réseau proposé par Phan-Thien [81] soit fiable dans de nombreux cas, sa forme intégrale peut prédire sous certaines conditions une contrainte négative même pour une déformation et une vitesse de déformation positives.

4.2. Le modèle POM-POM

McLeish proposa [82], afin de caractériser le durcissement structural de polymères commerciaux en élongation et leur adoucissement en rhéologie en cisaillement, un modèle basé sur la théorie du tube pour des polymères enchevêtrés à l'état fondu. L'équation constitutive qu'il proposa est inspirée de l'architecture d'une molécule du type LDPE avec plusieurs branchements sur chaque molécule. La molécule idéale est composée d'un squelette simple aux extrémités duquel plusieurs branches émergent. Ces branches étant enchevêtrées avec les molécules environnantes, le squelette de la molécule peut facilement être étiré au cours d'un écoulement élongationnel, engendrant un durcissement structural. Au contraire au début de l'application d'un cisaillement, le squelette de la molécule n'est étiré que de manière provisoire et peut éventuellement fléchir lorsque la molécule est alignée générant un adoucissement structural sous contrainte. Les équations constitutives de ce modèle peuvent être soit écrites sous forme différentielle soit sous forme intégrale.

4.3. Le modèle de ROLIEPOLY[83-85]

Ce modèle s'applique aussi bien à l'état vitreux qu'à l'état caoutchoutique pour des polymères amorphes. Ce modèle est basé sur deux contributions à l'énergie libre : La perturbation du potentiel interatomique (A) et l'entropie de conformation du réseau enchevêtré (B). La partie (A) consiste en une équation constitutive multi-modes à l'état vitreux alors que la partie (B) consiste en une série d'équations ROLIEPOLY multi-modes proposée antérieurement pour des polymères linéaires enchevêtrés fondus. Les paramètres moléculaires du polymère sont pris en compte dans la partie (B) mais uniquement grâce au spectre de temps de relaxation et au travers du nombre d'enchevêtrements par molécules et de leurs temps de Rouse et de reptation associés.

4.4. Les modèles Hyper-élastique

Ils permettent de représenter le caractère majoritairement réversible et isochore de la déformation sur le plateau caoutchoutique. L'état du matériau est caractérisé par un potentiel d'énergie de déformation élastique W , ne dépendant pas par définition, de l'histoire de la déformation. Le moteur principal de l'élasticité est la variation d'entropie liée à l'extension de la chaîne, le retour élastique observé dès la fin de l'application d'une sollicitation correspond au retour à l'équilibre des chaînes. L'expression de W peut découler de réflexions phénoménologiques ou de modèles physiques visant à conceptualiser le réseau tridimensionnel du polymère et le caractère plus ou moins affine de la déformation. Ces modèles sous-entendent que la non réversibilité de la déformation est négligeable (pas de désenchevêtrement des chaînes) et ne permettent pas de décrire les aspects visqueux de la déformation. De plus ces approches ne sont pas porteuses de la double dépendance température/vitesse de sollicitation. Malgré ces nombreuses imperfections, ces modèles ont été largement utilisés pour représenter le comportement rhéologique des polymères amorphes notamment en thermoformage. Ces modèles sont historiquement les premiers à avoir été implémentés dans des codes de calculs. Parmi ces modèles, le modèle néo-Hookeen repose sur une description statistique gaussienne du réseau d'un élastomère idéal. Notons déjà que l'approche par statistique Gaussienne n'est pas valable aux fortes déformations. De plus la notion de nœuds de réticulation permanents et l'hypothèse d'une déformation affine doivent être aménagées dans le cas de polymères thermoplastiques. Cependant des modèles phénoménologiques plus complexes, correspondant à des formulations élargies du potentiel d'énergie de déformation, lui sont fréquemment préférés comme les modèles de Mooney-Rivlin et Ogden. La précision de la modélisation est certes plus importante mais au prix d'une multiplication des paramètres qui évoluent toujours avec la température et la vitesse de déformation.

4.5. Les modèles viscoplastiques

Une troisième alternative pour modéliser le comportement des polymères notamment amorphe est décrite dans la littérature. Ces modèles phénoménologiques de type viscoplastique permettent de bien décrire les courbes expérimentales en prenant en compte l'évolution de la contrainte avec la température et la vitesse de chargement monotone. Cette approche est notamment basée sur les travaux de G'Sell et Jonas. Ils ont en effet démontré

que les principales caractéristiques du comportement des polymères solides pouvaient être représentées par une loi phénoménologique multiplicative de type viscoplastique.

Le comportement du matériau est supposé isotrope, homogène et obéissant à la loi d'écoulement de von Mises. Ainsi le comportement macroscopique est représenté par l'évolution de la contrainte équivalente $\bar{\sigma}$ en fonction de la température T , de la vitesse de déformation généralisée $\dot{\bar{\varepsilon}}$ mais également de la déformation cumulée $\bar{\varepsilon} = \int \dot{\bar{\varepsilon}} dt$. L'une des hypothèses forte de ce modèle réside dans la séparation des influences de ces trois paramètres :

$$\bar{\sigma}(\bar{\varepsilon}, \dot{\bar{\varepsilon}}, T) = K(T) \times f(\bar{\varepsilon}) \times \dot{\bar{\varepsilon}}^m \quad \text{Équation 77}$$

Dans ce modèle, la contrainte est donc une fonction puissance de la vitesse de déformation. La sensibilité à la température s'effectue par différents termes via une loi d'Arrhenius et la dépendance à la déformation résulte du produit de trois termes :

- Un terme modélisant la croissance de la contrainte aux faibles déformations : $C(\bar{\varepsilon})$
- Un terme permettant de prendre en compte un éventuel dépassement de la contrainte : $V(\bar{\varepsilon})$
- Un terme décrivant le durcissement structural du matériau aux grandes déformations : $H(\bar{\varepsilon})$

Ainsi l'équation constitutive, comporte sept différents paramètres à identifier :

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{A}{T}\right); \text{ et } f(\bar{\varepsilon}) = V(\bar{\varepsilon}) \times C(\bar{\varepsilon}) \times H(\bar{\varepsilon}) \quad \text{Équation 78}$$

Et :

$$V(\bar{\varepsilon}) = (1 - \exp(-w\bar{\varepsilon})); \quad C(\bar{\varepsilon}) = (1 + a \times \exp(-b\bar{\varepsilon})); \quad H(\bar{\varepsilon}) = \exp(h\bar{\varepsilon}^2) \quad \text{Équation 79}$$

Le paramètre w permet un contrôle de la phase initiale de la déformation tandis que le paramètre $H(\bar{\varepsilon})$ vaut 1 aux faibles déformations puis ce dernier tend à évoluer en fonction de la déformation et de la valeur du paramètre de durcissement structural h .

Cependant bien que ce modèle permet une représentation fidèle des courbes expérimentales aussi bien dans le domaine de déformation à l'état caoutchoutique qu'à l'état vitreux, il

souffre d'un manque de justification physique notamment pour des applications liées au thermoformage.

III. Déformation et modélisation de polymères semi-cristallins :

1. Déformation des films semi-cristallins

1.1. Déformation lors du procédé de fabrication : Influence sur la morphologie et les propriétés mécaniques

Les caractéristiques en déformation du film polymère dans le moule sont intrinsèquement liées au processus de fabrication de ce dernier. Ces constatations sont d'autant plus vraies dans le cadre des polymères semi-cristallins. Le procédé Cast est le plus fréquemment utilisé industriellement et les conditions de fabrication du film (taux d'étirage, température du tambour...) vont fortement influencer la structure cristalline du polymère ainsi que ses propriétés mécaniques.

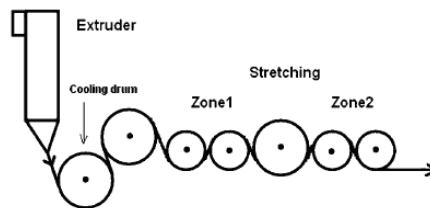


Figure 20 : Représentation schématique d'une ligne de fabrication de film Cast [86]

Tabatabaei et al [87, 88] ont démontré l'influence cruciale des conditions de refroidissement du film en sortie de filière (soufflage d'air ou non), de la température des tambours ainsi que du taux d'étirage. Ainsi un léger soufflage d'air en sortie de filière permet d'obtenir quelle que soit la température de régulation du tambour, une structure cristalline plus reproductible (Figure 21). En effet, sans soufflage d'air, les courbes, pour un film PP, montrent pour une température de tambour de 120°C un pic de fusion à 144° (suggérant une distribution bimodale de la taille des cristaux cf. Figure 21) qui est absent aux autres températures. En revanche, pour une température de tambour de 100°C, un épaulement au pic principal de fusion apparaît. La température du pic principal de fusion est fortement influencée par la température du tambour. Le flux d'air en sortie de filière permet de s'affranchir de ces phénomènes.

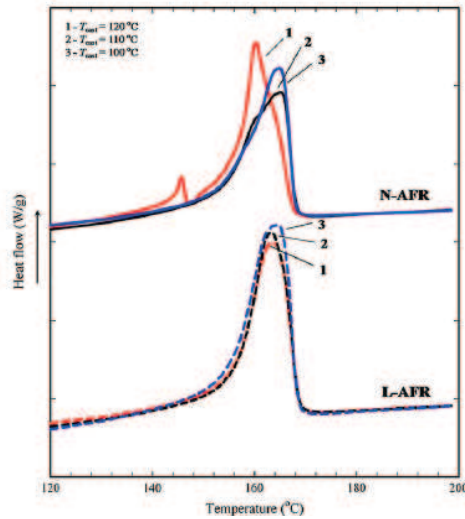


Figure 21 : Courbes DSC de films cast pour des températures de tambour de 120°, 110° et 100°C. Les courbes du haut sont obtenues à partir de film produit sans soufflage d'air tandis que les courbes du bas sont obtenues avec une extrusion suivie d'un faible soufflage d'air. Le taux de tirage est de 75. [88]

L'intensité du soufflage influe quant à lui sur l'orientation cristalline. La Figure 22 montre que l'orientation cristalline, après la première étape d'élongation sur le tambour, est d'autant plus prononcée que l'intensité du soufflage d'air pour le refroidissement en sortie de filière est important.

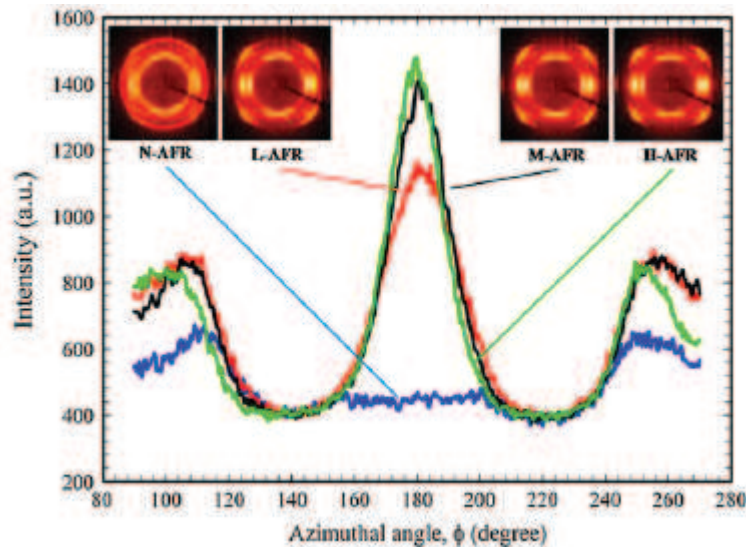


Figure 22 : Cliché WAXD 2D et profils des intensités azimutales en fonction de l'angle 2ϕ en réflexion pour le plan (110) pour différentes conditions d'intensité de refroidissement : N-AFR : pas de refroidissement, L-AFR : Intensité de refroidissement faible, M-AFR : Intensité intermédiaire, H-AFR : Intensité prononcée. Les conditions expérimentales sont : $T_{\text{cast}} = 120^\circ\text{C}$ et $\text{DR} = 75$. [86]

La modification des paramètres du procédé de fabrication génère des changements structuraux importants du point de vue de la morphologie. En effet pour des températures de tambour de 120°C, les clichés MEB de la Figure 23 pris sur le film avec ou sans refroidissement en sortie

de filière sont très différents. En l'absence de soufflage d'air, il y a coexistence entre les structures sphérolitiques, Cross-hatched (lamelles croisées) et lamellaires. Le soufflage entraîne une disparition des structures sphérolitiques et une augmentation de la taille des lamelles. Cela se traduit mécaniquement lors d'un test en traction uni-axiale à température ambiante. En effet la déformation à la rupture est plus élevée pour un film non refroidi en sortie de filière, contrairement à la contrainte. Les courbes mécaniques sont typiques d'une structure sphérolitique selon les auteurs, avec une réponse élastique à faible déformation, un comportement plastique à déformation intermédiaire suivi par une phase de durcissement sous contrainte (cf. Figure 24). L'échantillon ayant subi un refroidissement faible en sortie de filière présente quant à lui un comportement mécanique typique d'une structure lamellaire d'après les auteurs, avec une réponse élastique à faible déformation suivie d'une double zone de durcissement sous contrainte.

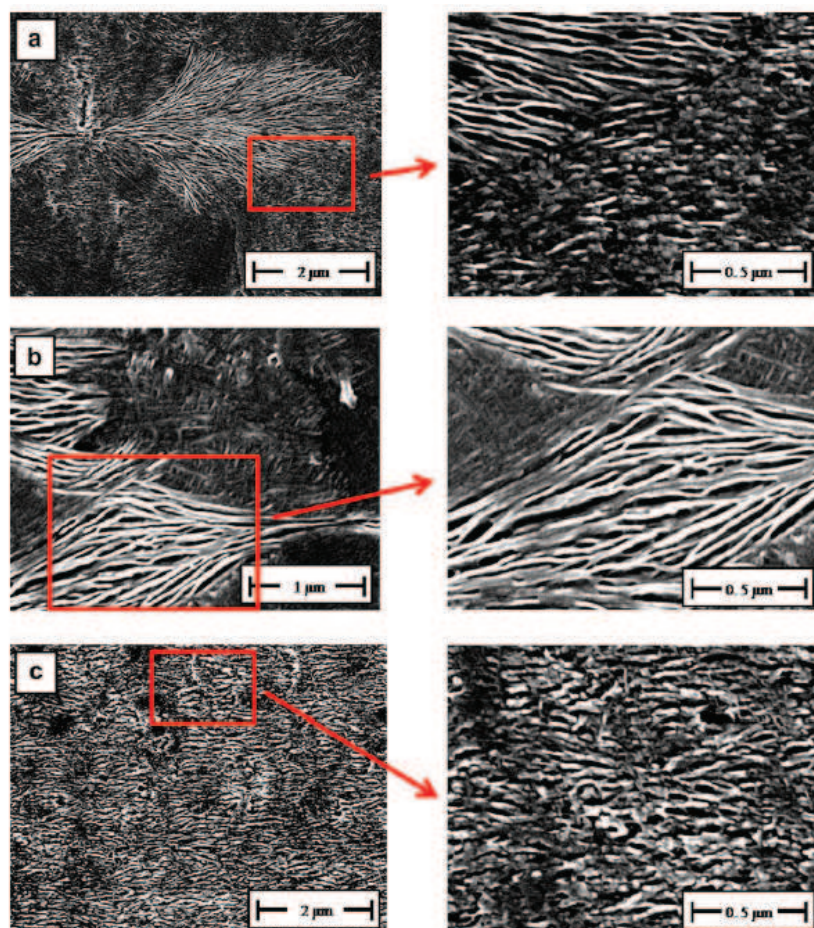


Figure 23 : Clichés MEB obtenus : a) N-AFR et $T_{\text{cast}}=120^{\circ}\text{C}$, b) N-AFR et $T_{\text{cast}}=110^{\circ}\text{C}$, c) L-AFR et $T_{\text{cast}}=120^{\circ}\text{C}$. A droite les images sont des grossissements des clichés de gauche ; DR=75. MD↑et TD →.[88]

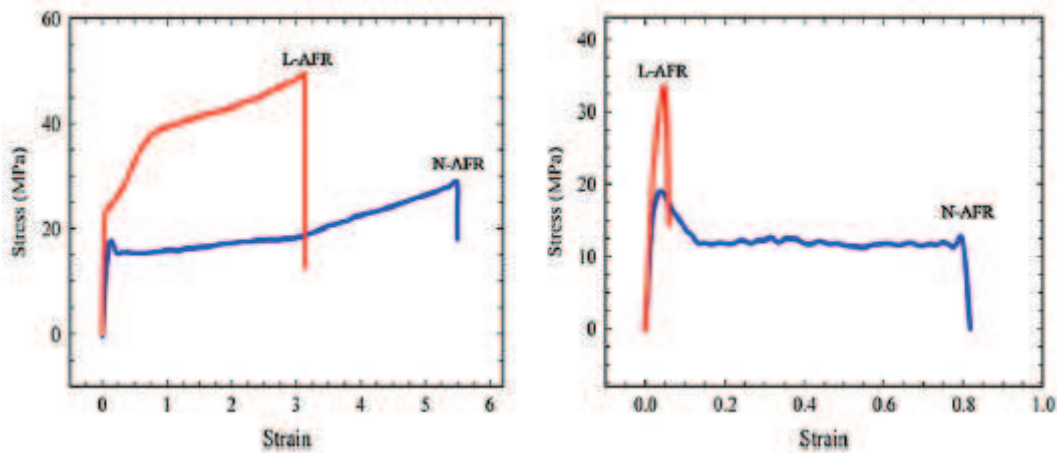


Figure 24 : Courbes contrainte/allongement typique de films préparés sous N-AFR et L-AFR selon la direction machine (gauche) et la direction transverse (droite); $T_{\text{cast}}=120^{\circ}\text{C}$ et $\text{DR}=75$. [88]

Ils ont également démontré au moyen de courbes DSC, l'influence du taux de tirage de la zone 1 (Figure 21) sur la structure finale du matériau. Il apparaît qu'après tirage, un pic endothermique de fusion apparaît à une température plus faible que le pic de fusion principal, démontrant l'apparition d'une distribution bimodale de la taille des cristaux car ce pic est absent pour un film non-déformé. Ce pic ne correspond cependant pas à l'apparition de phase β au sein du matériau. Le pic à basse température correspond aux sphérolites et aux lamelles tandis que le pic à haute température correspond à la formation de fibrilles au cours de la déformation.

Zhou, Turng et Shen [89] ont également étudié l'influence du processus d'étirage après extrusion d'une résine iPP. Ils ont observé que pour une même température d'extrusion et pour les mêmes conditions de refroidissement, la variation du taux d'étirage pouvait conduire d'une structure sphérolitique pour des faibles taux d'étirement à des structures de forme Shish-Kebabs à plus fort taux d'étirage. A fort taux d'étirage, les sphérolites disparaissent progressivement au profit de structures cylindriques anisotropes appelées Shishs qui sont orientées le long de la direction de déformation. Aux températures expérimentales utilisées par les auteurs, c'est à dire à proximité de la température de fusion, les lamelles cristallines pouvant se situer autour des structures Shish sont détruites, ces dernières étant thermodynamiquement plus stables. Cependant ces structures Shishs vont permettre une induction de la cristallisation de structures Kebabs autour de ces structures allongées, lors du refroidissement. Ces résultats ont été démontrés par microscopie à lumière polarisée (Figure 25).

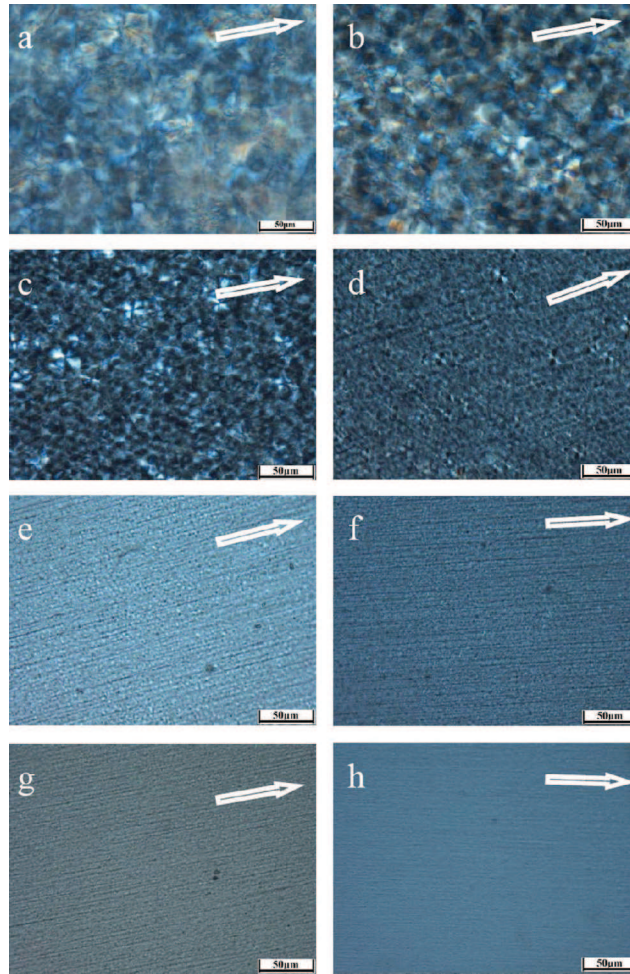


Figure 25 : Microscopie à lumière polarisée sur un film iPP à différents taux d'étirage ; DR: a-h : 5.33 , 6.67, 16.67, 33.33, 50, 66.67, 80 et 100). Les flèches indiquent le sens de l'écoulement[89].

La variation du taux de déformation n'engendre pas uniquement un changement morphologique au sein du matériau mais également un changement d'orientation des structures cristallines selon le taux d'étirage. Ces résultats ont été démontrés par des clichés 2D en SAXS et en WAXS (respectivement Figure 26 et Figure 27). En effet aux faibles taux de tirage, les clichés WAXS montrent une structure cristalline orientée de manière isotrope dans le plan du film. Cette orientation correspond à des structures lamellaires orientées (isotropiquement, typique des sphérolites) dans le plan du film comme le démontrent les clichés SAXS. En revanche pour des taux d'étirage plus importants, les clichés SAXS montrent la disparition du halo isotrope au profit de « spots » placés dans la direction de l'écoulement et qui sont caractéristiques de structures Shishs fortement orientées de manière perpendiculaire à la direction d'écoulement. La formation de ces structures semble être le résultat de la déformation des lamelles cristallines présentes aux faibles taux de déformation. Cette transition s'accompagne d'un changement d'orientation de la phase cristalline. En effet

cette dernière orientée de manière isotrope aux faibles taux de déformation tend à s'orienter au cours de l'augmentation de l'étirage.

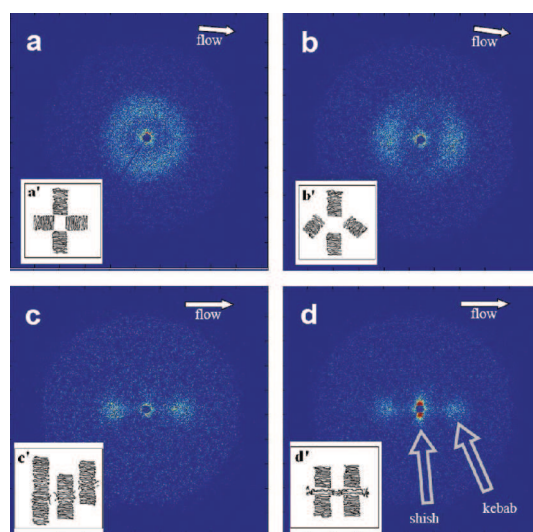


Figure 26 : 2D SAXS. Clichés à différents taux d'étirage et modèle de l'évolution structurale (DR: a=2, b=6.67, c=50, d=80) . Les flèches indiquent le sens d'écoulement. [89]

Enfin les structures Shish-kebabs se développent pour de forts taux de déformation. Leurs apparitions postérieures aux structures cylindriques anisotropes démontrent que ces dernières permettent d'induire la cristallisation des lamelles (Kebabs) autour de ces structures. Cela se traduit également sur les clichés WAXS où apparaît pour le plan cristallin (110) un arc de cercle perpendiculaire au sens d'écoulement (image e et f de la Figure 27).

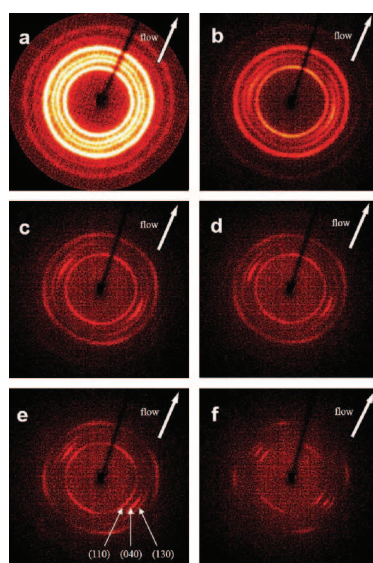


Figure 27 : 2D WAXS. Clichés à différents taux d'étirage (DR: a=2, b=6.67, c=33.3, d=50, e=80, f=100) . Les flèches indiquent le sens d'écoulement. [89]

Sadeghi et Carreau [86] ont montré l'influence du taux de tirage sur les propriétés mécaniques finales du film en déformation uni-axiale à température ambiante (Figure 28). Il apparaît que plus le taux de tirage est important dans la direction machine et plus la contrainte à rupture est élevée. Ce paramètre évolue en sens inverse de la déformation à rupture. Ceci s'explique simplement par une orientation plus importante de la phase cristalline lors d'un étirage plus important au cours de la mise en œuvre.

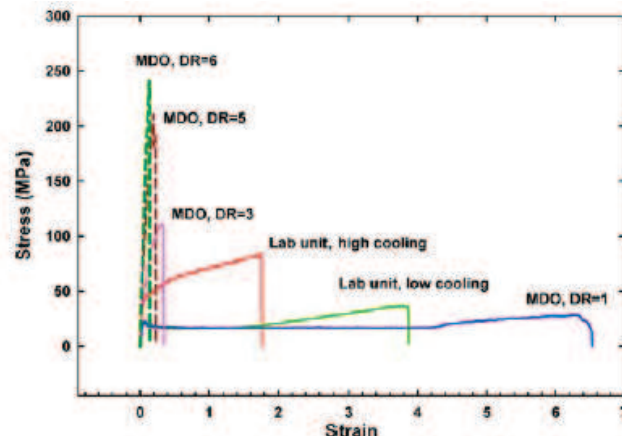


Figure 28 : Propriété en traction d'un film PP sollicité selon sa direction machine [86]

Cependant un second étirage peut être appliqué selon la direction transverse. Ce second étirage peut être réalisé de manière simultanée (procédé en une étape) ou de manière séquentielle (procédé en deux étapes). L'influence de ce second étirage peut modifier drastiquement l'orientation de la phase cristalline au sein du film ainsi que ses propriétés mécaniques. Ainsi Lupke et al [90] ont démontré que la déformation d'un film PP dans la direction machine, pour un taux de déformation $\lambda_{MD}=5$, entraînait la transformation de la structure sphérolitique initiale en une structure Shish-Kebab. Le second étirage dans une direction perpendiculaire va générer une réorientation de la phase cristalline. Cette réorientation est d'autant plus prononcée que le taux d'étirage dans la direction transverse est importante. Les structures shish-kebabs présentes à la fin du premier étirage se transforment en structures fibrillaires orientées dans la direction transverse pour un fort taux d'étirage (Figure 29). Ceci se traduit par une augmentation de la température du pic de fusion des cristaux avec le taux d'étirage dans la direction transverse.

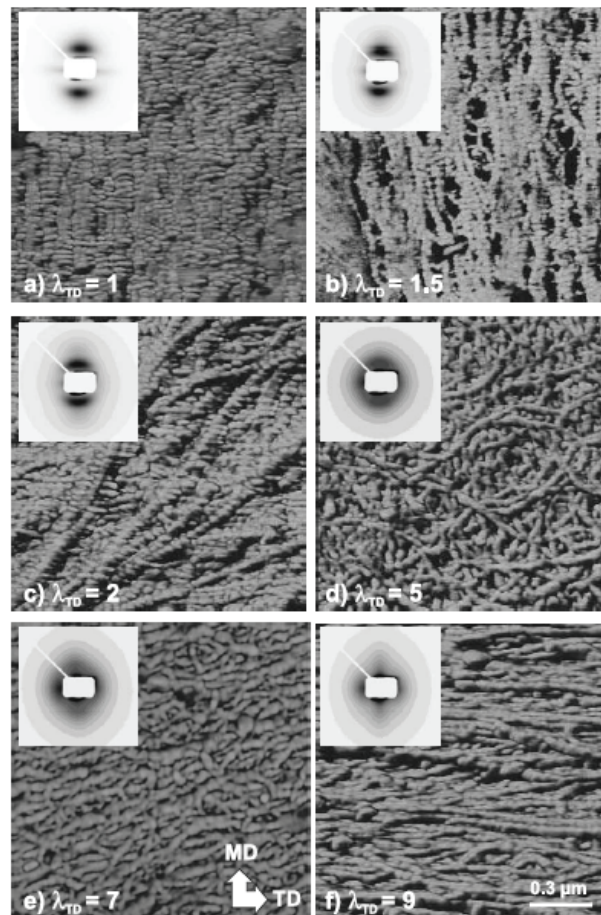


Figure 29 : Clichés AFM et clichés SAXS correspondant pour un polypropylène étiré séquentiellement à différent taux de déformation dans la direction transverse.[90]

La structure cristalline isotrope avant l'étirage dans la direction machine devient anisotrope au terme du premier étirage mais également au terme d'un étirage important dans la direction transverse. Cette anisotropie d'orientation se traduit par une anisotropie mécanique lors d'une traction uniaxiale à température ambiante. En effet pour différents taux de tirage dans la direction transverse, un essai de traction est réalisé aussi bien dans la direction machine que dans la direction transverse. Il apparaît que plus le taux d'étirage dans la direction transverse est important et plus la contrainte à rupture est faible lorsque le film est déformé dans la direction machine. Ces constatations sont exactement l'inverse lorsque le film est déformé dans la direction machine. Il convient de constater que lorsque le taux d'étirage dans la direction transverse est égal à celui réalisé dans la direction machine ($\lambda_{TD} = \lambda_{MD} = 5$), la morphologie cristalline est orientée de manière isotrope dans le plan du film ce qui se traduit par une isotropie des propriétés mécaniques (Figure 30). Rizzo et al. avaient déjà démontré qu'un bi-étirage équilibré conduit à une isotropie d'orientation de la phase cristalline pour un film PP [91].

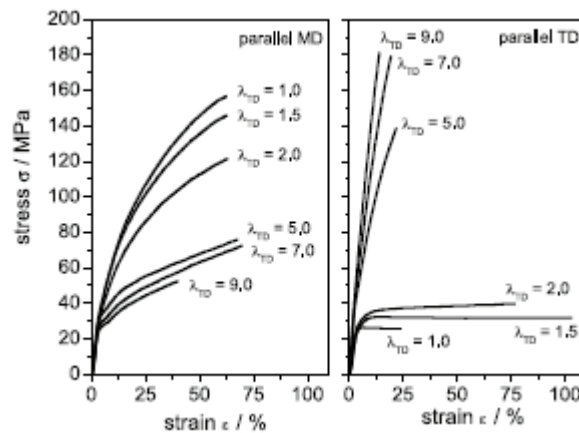


Figure 30 : Courbes contrainte/déformation pour un PP séquentiellement déformé pour différents taux de déformation dans la direction transverse. A gauche, les courbes obtenues pour un test en traction dans la direction machine. A droite, les courbes obtenues pour un test en traction dans la direction transverse. [90]

1.2. Déformation des films semi-cristallins.

La déformation des films semi-cristallins, notamment dans les processus de décoration de pièces plastiques, peut engendrer d'importantes modifications de leur morphologie initiale. De nombreuses études ont été réalisées afin d'étudier la déformation élastique ou plastique de ces matériaux et différents modèles ont été mis au point afin d'expliquer les changements structuraux et la réorientation des chaînes polymères au cours d'étirage uni-axiale [92].

Koike et Cakmak [93] ont ainsi démontré que l'étirage à l'état solide d'un film PP conduit invariablement à la création d'une structure fibrillaire même si la morphologie initiale est composée de sphérolites. Au cours de la déformation pour des températures proches de la température de fusion mais encore inférieures à cette dernière (état partiellement fondu), trois régimes peuvent être distingués à partir de la courbe de traction (Figure 31) : La zone d'élasticité (I), la zone de plasticité (II) et la zone de durcissement sous contrainte (III). D'un point de vue morphologique, dès lors que la déformation est supérieure à la limite d'élasticité, les sphérolites composant le matériau tendent à se déformer et à s'allonger suivant la direction d'étirement. L'augmentation de l'élongation génère une rupture au sein des sphérolites entraînant un changement de la structure initiale en fibrilles. Des conclusions analogues ont été démontrées par Zuo et al [94] pour un film IPP déformé à 60°C et 160°C. Cependant, ces derniers ont mis en évidence une fragmentation de la phase cristalline moins rapide à plus hautes températures.

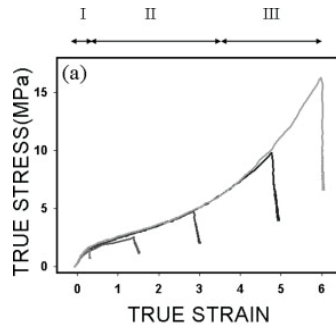


Figure 31 : Courbes mécanique d'un PP déformé à 160°C à 300mm/min [93]

Pour des déformations se produisant à l'état partiellement fondu (Figure 32), une augmentation de la déformation entraîne dans un premier temps une augmentation de la température de fusion signifiant une élévation de la taille des cristaux (Une étude DSC a été effectuée sur les échantillons préalablement étirés à un ratio de déformation donné puis analysés thermiquement post-mortem). A fort taux d'étirement, un double pic de fusion apparaît, signifiant une distribution bimodale de la taille des cristaux.

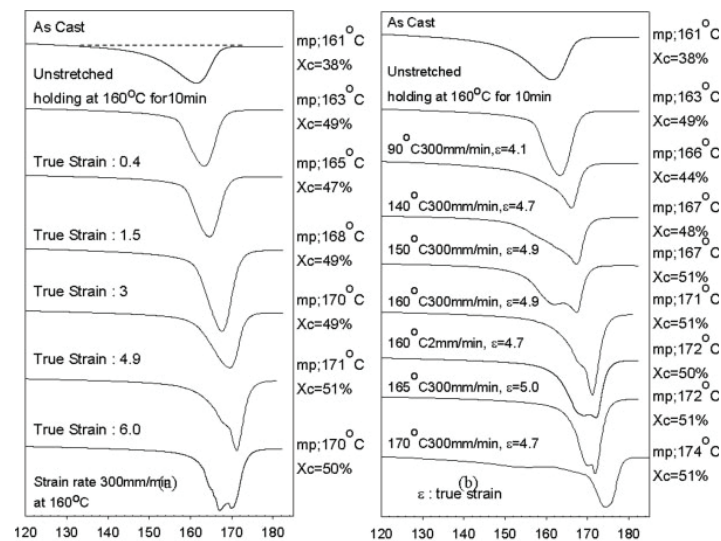


Figure 32 : DSC sur des échantillons de PP déformés sous différentes conditions.[93]

Les auteurs ont également étudié l'influence de la température de déformation sur la morphologie cristalline. La formation de fibrilles au cours de la déformation est également observée pour des déformations réalisées sur le matériau à l'état solide. De plus pour des déformations effectuées à des températures allant de 90°C à 140°C, les courbes DSC montrent un déplacement vers les hautes températures du pic de fusion. Au delà de cette température de sollicitation, une distribution bimodale des températures de fusion apparaît. Cette distribution est le signe d'une rupture des cristaux au cours de l'élongation. Cependant à cette température, la présence de phase cristalline β est exclue. Le pic de fusion à plus basse

température tend à se déplacer vers les plus hautes températures. Ce processus indique que des phénomènes de fusion/recristallisation interviennent à ces températures.

Boger et al.[95], ont étudié la déformation d'un PP présentant initialement une morphologie fibrillaire orientée de manière isotrope. Ils ont ainsi pu mettre en évidence, la réorientation de ces structures de manière anisotrope et parallèle à la direction de déformation.

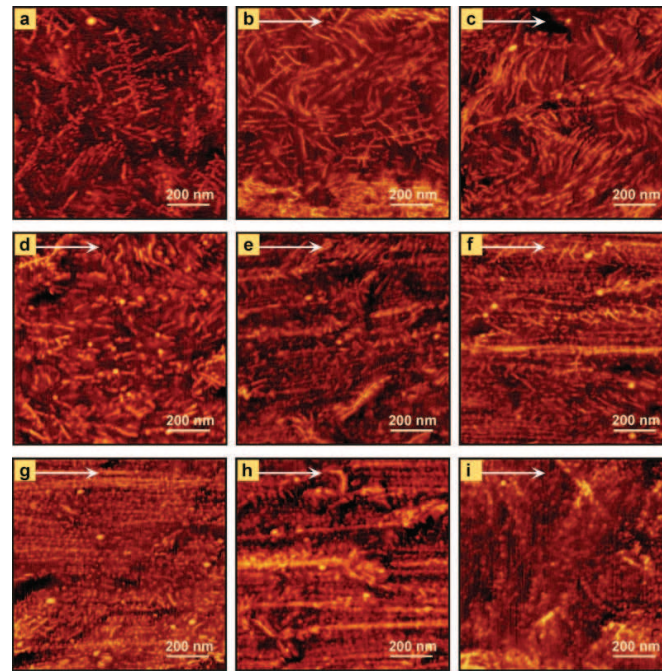


Figure 33 : Clichés AFM révélant les changements structuraux intervenant lors de l'augmentation de la déformation $\lambda=1$ (a) à $\lambda=7$ (h) et à l'état relaxé (i). La flèche indique la direction de déformation.[95]

Cependant lorsque la déformation s'effectue dans le domaine plastique du matériau, cette dernière génère l'apparition d'une zone de striction sur l'éprouvette de traction. Ainsi la déformation n'est plus homogène dans le matériau. L'orientation des entités cristallines ne se soustrait pas à cette règle, ainsi elle est plus importante dans la zone de striction [96]. Ce phénomène est responsable également d'une diminution de la longue période dans cette zone [97] synonyme de la destruction des lamelles qui vont se réorganiser au cours de la déformation en fibrille qui vont s'orienter selon la direction de sollicitation. Peterlin [98] a proposé un mécanisme pour expliquer cette évolution permettant de relier l'effet macroscopique à l'aspect microscopique (Figure 34).

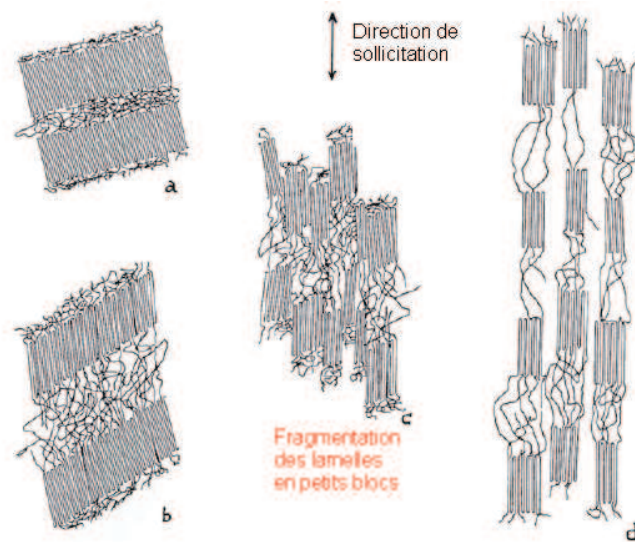


Figure 34 : Evolution de la phase cristalline lors d'une déformation plastique [98]

Lorsque l'élongation est importante, et que le matériau est sollicité dans son domaine de déformation plastique, la striction va conduire à la rupture du matériau. Galeski évoque dans une revue bibliographique [99], les conditions de stabilité de cette zone en fonction de la température de sollicitation. Ainsi, lorsque l'allongement du matériau se produit à faible température, la zone de striction est instable conduisant à une rupture précoce du matériau. Cette zone de striction se propage tout au long de l'échantillon à plus haute température, générant une plus grande déformation à rupture. L'auteur évoque également les phénomènes de cavitation pouvant être à l'origine de la rupture des matériaux polymères. Il convient alors de noter l'influence de la longueur des chaînes polymères sur la propagation des craquelures engendrées par le phénomène de cavitation. En effet plus la masse molaire est importante et plus leur propagation sera ralentie. Cependant la structure lamellaire enchevêtrée du polypropylène limite ces phénomènes. L'orientation cristalline au cours de la déformation est engendrée en premier lieu par une orientation de la phase amorphe et elle est d'autant plus prononcée que les chaînes polymères sont longues, les chaînes plus courtes ayant tendance à relaxer. La présence de cristaux permet en outre un verrouillage des chaînes et ainsi une meilleure conservation de l'orientation des chaînes. L'auteur explique également que les changements structuraux intervenant au sein du matériau, c'est à dire la rupture des lamelles cristallines, résultent tout du moins pour le PP, de glissement de plan cristallin. Ainsi les changements structuraux s'opérant au sein d'un polymère semi-cristallin sont régis par deux mécanismes :

- La fusion/recristallisation
- La propagation de dislocation (Figure 35).

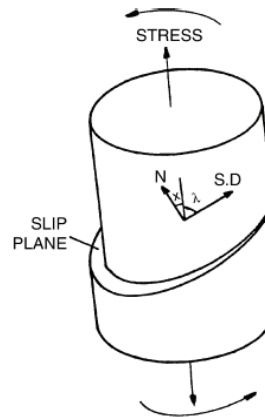


Figure 35 : Définition d'un système de glissement : Plan de glissement et direction de glissement [99]

Si l'étude des transformations structurales au sein des PP soumis à déformation est une quête difficile, celle concernant les PET est encore plus délicate au vu du caractère fortement évolutif de ce polymère sous contrainte. En effet, outre les études portant sur la cristallisation du PET [100], les phénomènes de cristallisations induites sont importants et un PET amorphe peut cristalliser sous l'action d'une contrainte [101-103]. Ainsi lors des procédés de fabrication des films PET par déformation biaxiale, la cristallisation est induite dès le premier étirage. De plus, lorsque l'étirage se déroule à proximité de la température de transition vitreuse, il y a une orientation de la phase amorphe plus importante que celle de la phase cristalline contrairement au cas du PP où la phase amorphe est relaxée dès la température ambiante. Ce phénomène réduit drastiquement la possibilité d'orientation moléculaire au sein du matériau lors de l'étirage. Ainsi lors de la déformation du polymère, des phénomènes de cavitation peuvent apparaître. Afin de palier à ce problème, la diminution du taux de cristallinité peut être envisagée.

2. Modélisation du comportement mécanique des films semi-cristallins

La modélisation du comportement thermomécanique des films semi-cristallins à l'état fondu peut être réalisée avec les modèles viscoélastiques présentés précédemment. Cependant dès lors que la température de déformation se situe en deçà de la température de fusion, la modélisation devient plus complexe. En effet l'influence de la phase cristalline sur le comportement à déformation du matériau devient une question cruciale et divers phénomènes tels que des recuits ou de la cristallisation sous contrainte peuvent intervenir. Ainsi ces dernières années, de nombreux modèles furent développés. Les modèles les plus simples sont

les modèles deux phases aux seins desquels les contributions à la contrainte, d'un polymère soumis à déformation, sont imputées à la phase amorphe et à la phase cristalline.

En prenant en compte cette approche, Takayanagi et *al.*[104] ont proposé un modèle deux phases phénoménologique en couplant les équations de Voigt et Reuss. Ce modèle fut notamment appliqué dans le cas du PET par Fulchiron et *al.*[105].

Van Dommelen et *al.* [106] ont modélisé le comportement d'un HDPE en cycle de compression par un modèle deux phases dit « d'inclusion ». Les deux phases sont considérées comme deux couches superposées à l'instar d'un composé multi-matériaux. La morphologie de la phase cristalline est considérée comme lamellaire avec un comportement élastique anisotrope dont l'écoulement plastique se produit par des glissements cristallographiques. La phase amorphe est représentée par un comportement élastique isotrope avec un écoulement plastique dont le processus dépend de l'orientation moléculaire du à l'écrouissage.

Egalement aux petites déformations, Lai et *al.*[107] ont prédit le comportement de polymères semi-cristallins aux petites déformations à température constante avec un modèle inspiré en partie du modèle viscoélastique non-linéaire de Zener. Les tests réalisés sont notamment des tests de charge/décharge dans la zone réversible afin de proscrire tout dommage dans le matériau. La phase cristalline est considérée comme parfaitement élastique tandis que la phase amorphe est perçue comme un réseau enchevêtré de chaînes présentant un caractère viscoélastique non-linéaire.

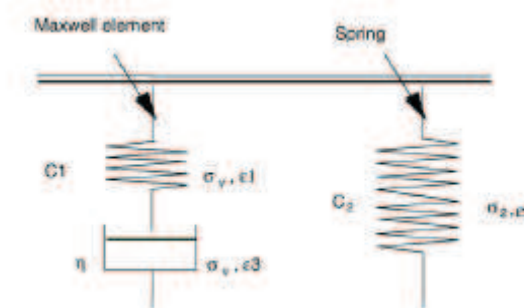


Figure 36 : Modèle de Zener [107]

Cependant, ce modèle postule que le comportement non linéaire de la phase amorphe n'est pas uniquement le fait de la viscosité mais également des phénomènes microstructuraux qui

peuvent se produire après le glissement de chaînes amorphes. Ainsi, l'influence de la phase cristalline sur la phase amorphe n'est pas négligeable et la notion d'interface entre les deux milieux doit être introduite. Cette hypothèse se traduit par l'incorporation en parallèle dans le modèle de Zener d'une troisième branche comportant un élément viscoélastique analogue à celui de la phase amorphe. L'expression du tenseur des contraintes et du tenseur des déformations est de la forme :

$$\sigma^I = f^c \sigma^c + (1 - f^c) \sigma^a \quad \text{Équation 80}$$

$$\varepsilon^I = f^c \varepsilon^c + (1 - f^c) \varepsilon^a \quad \text{Équation 81}$$

Où a représente la phase amorphe et c la phase cristalline et I dénote l'inclusion composite décrite ci dessous.

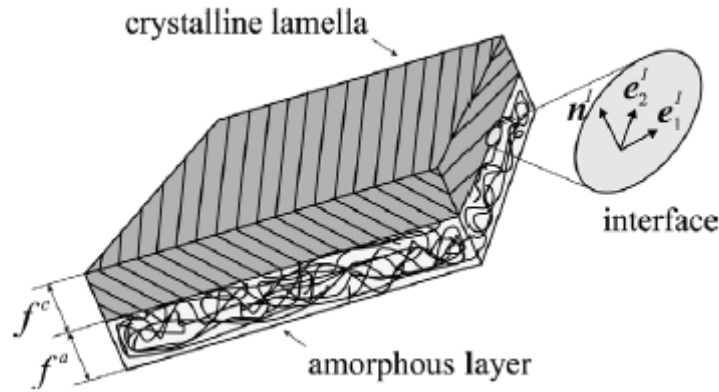


Figure 37 : Représentation schématique d'un modèle deux phases avec l'interface [106]

Ces modèles font l'hypothèse d'une compatibilité cinématique des deux phases ainsi qu'un équilibre à travers l'interface. Ainsi la continuité d'élongation et les conditions de compatibilité à l'interface peuvent s'écrire :

$$\sigma^a \cdot n^I = \sigma^c \cdot n^I = \sigma^I \cdot n^I \quad \text{Équation 82}$$

$$e_1^I \cdot \varepsilon^a \cdot e_2^I = e_1^I \cdot \varepsilon^c \cdot e_2^I = e_1^I \cdot \varepsilon^I \cdot e_2^I \quad \text{Équation 83}$$

Où $n^I = e_3^I$ représente le vecteur unitaire normal à l'interface, e_1^I et e_2^I sont les deux vecteurs unitaires à l'interface tels que : $e_1^I \times e_2^I = e_3^I$. Il est cependant plus simple d'utiliser le tenseur de projection des sous espaces (tenseur d'ordre 4) qui est basé sur l'orientation du plan interfacial entre les phases amorphe et cristalline :

$${}^4P_x^I = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 e_i^I e_j^I e_i^I e_j^I \quad \text{Équation 84}$$

$${}^4P_n^I = {}^4I - {}^4P_x^I \quad \text{Équation 85}$$

Où 4I est le tenseur identité au quatrième ordre. Ainsi les conditions à l'interface peuvent s'exprimer :

$${}^4P_n^I : \sigma^a = {}^4P_n^I : \sigma^c = {}^4P_n^I : \sigma^I \quad \text{Équation 86}$$

$${}^4P_x^I : \varepsilon^a = {}^4P_x^I : \varepsilon^c = {}^4P_x^I : \varepsilon^I \quad \text{Équation 87}$$

Toujours aux petites déformations, Ayoub et al [108], ont considéré une approche hyper-élastique-viscoplastique pour décrire le comportement mécanique en élongation d'un PE permettant d'identifier les contributions des phases amorphe et cristalline. La contribution de la phase cristalline est également perçue de manière analogue à un renfort dans un matériau composite. Cette approche permet une bonne modélisation des courbes expérimentales obtenues en élongation uniaxiale pour une grande plage de taux de cristallinité (de 15 à 72%) (cf Figure 39).

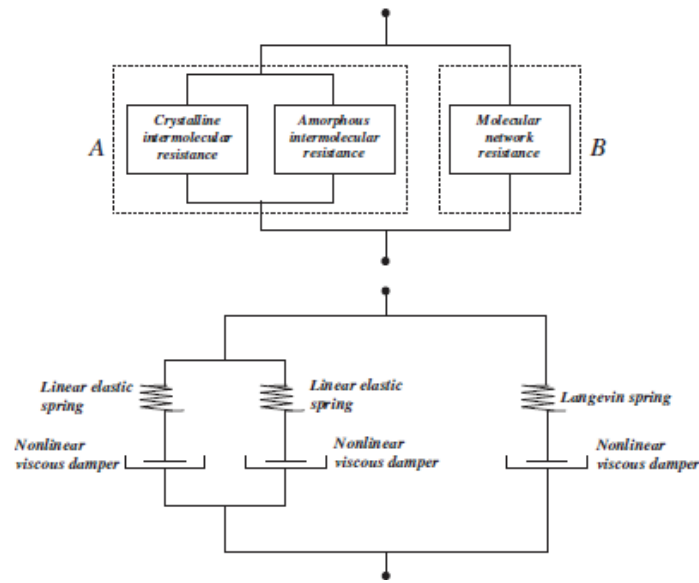


Figure 38 : Représentation rhéologique du modèle utilisé par Ayoub et al.[108]

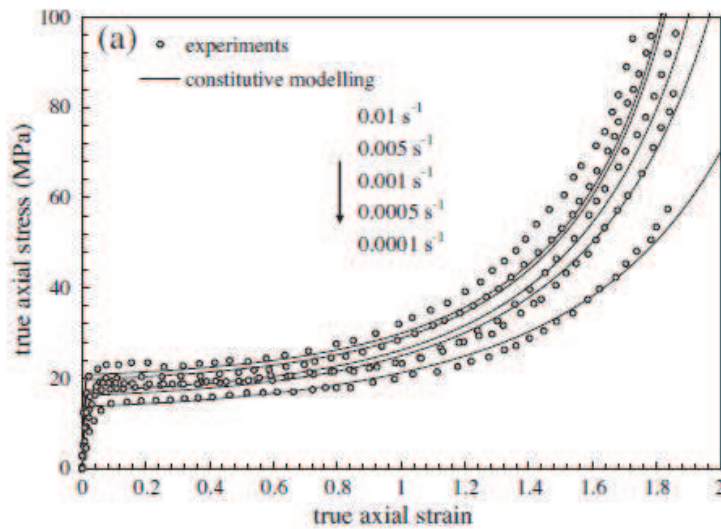


Figure 39 : Comparaison entre le modèle de Ayoub et al [108] et des courbes obtenues en élongation uniaxiale pour du polyéthylène Haute densité déformé à température ambiante

Cependant ces modèles deux phases ne sont pas uniquement limités aux petites déformations. Ainsi Nikolov et al [109] ont proposé une adaptation du modèle deux phases à inclusion aux grandes déformations. Le modèle présenté dans cette étude permet de prendre en considération le durcissement de la phase amorphe via la loi d'Arruda et Boyce, en considérant un changement d'orientation moléculaire. Au cours d'une déformation allant jusqu'à la plastification du matériau, des changements structuraux peuvent intervenir, par changement de la forme des inclusions sous le gradient de déformation. Breese et Beaucage [110] ont transcrit le changement structural pouvant intervenir dans la phase cristalline avec un modèle composite fibre/gel. Aux grandes déformations pour des températures proches de la température de fusion, les lamelles initialement présentes dans le matériau polymère se transforment en fibrilles fortement orientées. La présence de ces structures rigides et asymétriques améliore fortement le module et la déformation à rupture du polymère. Ainsi le modèle considère la fraction volumique et le module de ces structures ainsi que le taux de fibrillation au sein du matériau. L'équation constitutive de la contrainte s'exprime alors :

$$\sigma_{C,MD}^* = \Phi_F \sigma_F^* + (1 - \Phi_F) \sigma_{NF}^* \quad \text{Équation 88}$$

Cependant des modèles plus sophistiqués dit « à trois phases » ont également été développés. Dans le cas d'un matériau polypropylène, Kytopoulos et al. [111] ont considéré la morphologie du polypropylène comme étant constituée de trois phases : la phase amorphe, la phase cristalline intra-sphérolitique et la phase cristalline inter-sphérolitique. Ainsi le matériau a pu être modélisé en utilisant des modèles de Maxwell-Wierchert et de Poynting-Thomson dont les équations constitutives respectives sont après intégration:

$$\int_0^{t_r} \sigma(t) dt = \sum_{i=1}^n \int_0^{t_r} \sigma_i(t) dt = \sum_{i=1}^n \int_0^{t_r} \eta_i \dot{\varepsilon}_{ci}(t, \tau_{0i}) dt \quad \text{Équation 89}$$

$$\int_0^{t_r} \sigma_i(t) dt \sigma_{hi}(0) t_r + \sigma_{mi}(0) \tau_{0i} \left[1 - e^{-t_r / \tau_{0i}} \right] \quad \text{Équation 90}$$

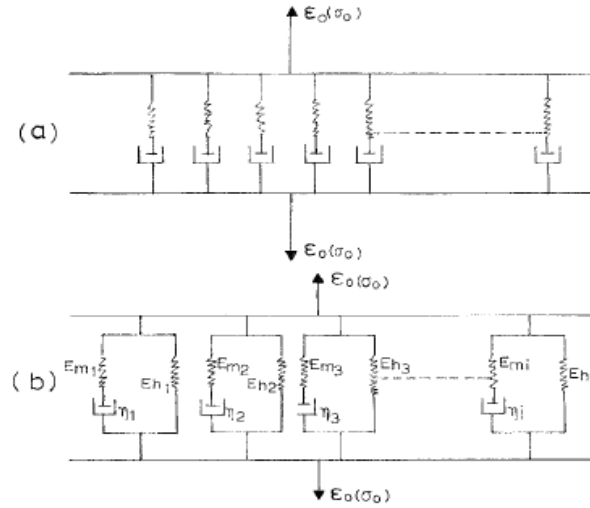


Figure 40 : Modèle de Maxwell-Wierchert : (a) ; Modèle de Poynting-Thomson (b) [111]

Plus récemment, Sedighiamiri et al. [112] ont également utilisé un modèle composite à trois phases afin de modéliser le comportement d'un matériau PE. Les auteurs considèrent le matériau comme un empilement de couches successives amorphes, cristallines et amorphes-rigides. Cette dernière phase est située entre la phase cristalline et la phase amorphe. Cette hypothèse est fondée, dans le cas du PE, sur les observations en spectroscopie Raman menées par Strobl et Hagedorn [113]. En effet, ils décrivent ce polymère comme une superposition de trois composantes : une phase cristalline orthorhombique, une phase amorphe isotrope et une troisième phase composée de segments de chaîne orientés (phase amorphe rigide). Chaque lamelle cristalline est alors entourée de deux phases amorphes rigides dont l'épaisseur de chacune est notée δ^r . Ainsi quatre couches sont présentes dans la représentation schématique du modèle à trois phases (Figure 41). Il convient également de définir la cristallinité et la fraction volumique des deux phases :

$$f^r = 2 \frac{\delta^r}{\delta^a} f_a \quad \text{Équation 91}$$

$$f^a = \frac{1 - f^c}{1 + 2 \frac{\delta^r}{\delta^a}} \quad \text{Équation 92}$$

La phase amorphe rigide est supposée avoir une épaisseur constante dont la valeur est obtenue expérimentalement. La configuration géométrique est déterminée par le ratio des épaisseurs de la phase amorphe rigide et de la phase amorphe. L'épaisseur des lamelles cristallines varie avec la cristallinité :

$$\delta^c = \delta^{il} \frac{f^c}{1-f^c} \quad \text{Équation 93}$$

Avec $\delta^{il} = \delta^c + 2\delta^r$, l'épaisseur inter-lamellaire.

Ainsi la contrainte et la déformation s'exprime pour ce modèle comme:

$$\sigma^I = f^c \sigma^c + f^r \sigma^r + f^a \sigma^a \quad \text{Équation 94}$$

$$\varepsilon^I = f^c \varepsilon^c + f^a \varepsilon^a + f^r \varepsilon^r \quad \text{Équation 95}$$

Les conditions d'interface de ce modèle sont gouvernées par :

$${}^4P_n^I : \sigma^a = {}^4P_n^I : \sigma^r = {}^4P_n^I : \sigma^c = {}^4P_n^I : \sigma^I \quad \text{Équation 96}$$

$${}^4P_x^I : \varepsilon^a = {}^4P_x^I : \varepsilon^r = {}^4P_x^I : \varepsilon^c = {}^4P_x^I : \varepsilon^I \quad \text{Équation 97}$$

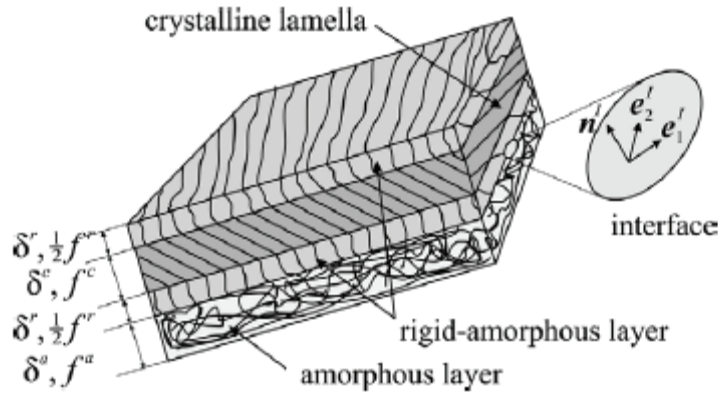


Figure 41 : Représentation d'une inclusion 3 phases [112]

Si on considère le PE comme un matériau composite formé d'une agrégation de N inclusions, alors le comportement élastique équivalent de ces agrégats est défini comme :

$$\bar{\sigma} = {}^4\bar{C} : \bar{\varepsilon} \quad \text{Équation 98}$$

Où $\bar{\sigma}$ et $\bar{\varepsilon}$ représente les tenseurs macroscopiques de la contrainte et de la déformation.

L'écriture des conditions de cohérence de ces agrégats s'exprime :

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} &= \langle \sigma^{li} \rangle \\ \bar{\varepsilon} &= \langle \varepsilon^{li} \rangle \end{aligned} \quad \text{Équation 99}$$

La détermination des paramètres du modèle pour les trois phases s'effectue de manière séparée. Les paramètres de la phase cristalline, qui a des propriétés fortement isotropes et un haut module dans la direction des chaînes, sont déterminés d'après la structure orthorhombique de la phase cristalline du PE. La matrice d'élasticité \underline{C} implique neuf

paramètres élastiques indépendants qui ont été déterminés expérimentalement par différents auteurs [112].

Etant donné que pour le PE, la température de transition vitreuse est plus faible que la température ambiante, la phase amorphe est à l'état caoutchoutique. Les équations suivantes relient le module caoutchoutique en cisaillement à la masse molaire entre enchevêtrements et elles peuvent être appliquées à la phase amorphe de thermoplastique à proximité de la température de transition vitreuse :

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{Me} \quad \text{Équation 100}$$

Avec ρ la densité de la phase amorphe, R la constante des gaz parfaits, T la température et Me la masse molaire entre enchevêtrements.

Les propriétés mécaniques de la phase inter-lamellaire (phase amorphe+phase amorphe rigide) jouent un rôle prépondérant dans les propriétés macroscopiques des polymères semi-cristallins. Malheureusement aucune donnée expérimentale n'est disponible pour la phase amorphe rigide, comme la dureté et l'épaisseur par exemple, à cause de ses faibles dimensions. De plus la dureté varie en fonction de l'épaisseur de cette couche. De ce fait, le module de cette phase amorphe rigide (G^r) est traité comme un paramètre ajustable.

Gueguen et al [114] ont appliqué ce modèle au PET. Ils ont comparé, à des modèles « classique » de Voigt Reuss et GMT, les résultats obtenus pour un modèle trois phases de Nemat et Nasser (3PNN), dont la composante élastique de la matrice C^0 , dans laquelle se situe les inclusions, a été déterminée avec différents modèles (GMT : Mori-Tanaka généralisé, Voigt, Reuss). Ils ont notamment comparé les valeurs du module E prédits en fonction du taux de phase amorphe. Cependant les prédictions de ces modèles restent toujours légèrement différentes des courbes expérimentales obtenues par Bedoui et al en 2006.

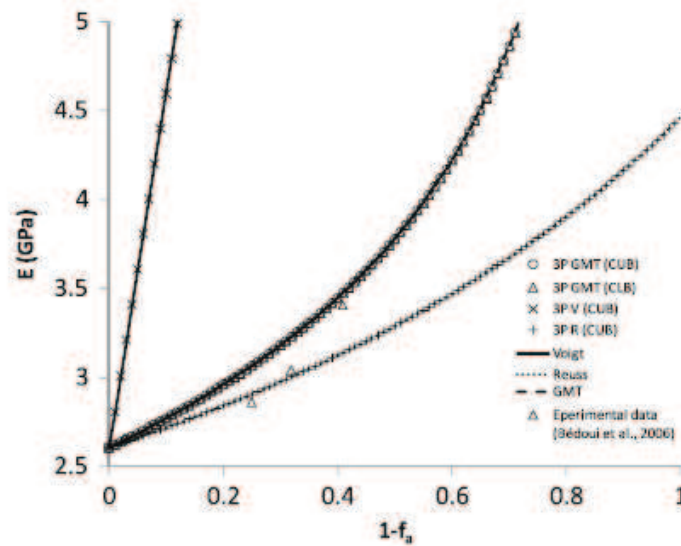


Figure 42 : Comparaison entre le modèle 3PNN implémenté avec différentes références pour l'élasticité du milieu ambiant avec les modèles de Voigt, Reuss et GMT utilisé pour la détermination de C^0 [114]

La modélisation de film PET est plus complexe encore que la modélisation de film PP. En effet ces matériaux sont plus évolutifs et l'influence de la température et de la déformation sur la cristallinité du polymère n'est pas un élément négligeable. Chevalier et Marco [115] ainsi que Poitou et al. [116] ont couplé des modèles viscoélastiques types POM-POM et Maxwell avec des modèles de cinétique de cristallisation afin de prédire la cristallisation induite par la déformation, pour des température proches de la température de transition vitreuse (90-100°C) uni-axiale ou bi-axiale de film PET amorphe.

IV. Conclusions :

D'importants travaux ont été réalisés afin de décrire les propriétés rhéologiques, de polymères amorphes ou semi-cristallins déformés respectivement au dessus de leurs températures de transition vitreuse ou de fusion, en élongation mais également en cisaillement en établissant des équations constitutives de forme intégrale ou différentielle. Les modèles de type BKZ, permettent d'être en accord avec les principes de la thermodynamique mais également de respecter les principes d'objectivités. De manière générale, la restriction de ces études aux cas de fluides incompressibles à mémoire aboutit à une forme K-BKZ qui explicite le principe de séparabilité, où le temps et la déformation sont des variables indépendantes. La fonction mémoire de la viscoélasticité linéaire ainsi que la déformation explicitée de manière objective (au sens de la théorie des déformations finies de Cauchy) apparaissent dans le noyau de l'intégrale. La fonction d'amortissement donnant à l'équation son caractère non linéaire est également présente dans l'intégrale.

S'agissant de modèle basé sur la dynamique moléculaire, les travaux de De Gennes sur la reptation, ont permis à Doi et Edwards de générer une forme explicite de la fonction d'amortissement (h_{DE}) dans le cas des polymères linéaires. Elle permet de décrire l'orientation des segments de chaînes macromoléculaires. Cependant ce modèle tend à sous-estimer la contrainte mesurée aux grandes déformations mais également pour des vitesses de déformation élevées.

Le modèle de Wagner et Schaeffer suppose un caractère hybride des liquides polymères, réagissant à une déformation d'une part par un effet d'orientation à l'instar du modèle de Doi et Edwards et d'autre part par un effet de déformation du milieu explicité par la fonction $f^2(\langle u' \rangle)$. Cette dernière n'est cependant pas exprimée sur tout le domaine de déformation et doit être évaluée à partir de mesures à vitesses de déformation constante en élongation. Marrucci et Graessley ont établi une expression théorique pour la fonction d'amortissement ($\langle u' \rangle^2 \cdot h_{DE}$) d'une chaîne moléculaire enchevêtrée et dont les extrémités sont fixées à deux points de jonction, supposant une orientation mais aussi un étirement des chaînes primitives.

La modélisation du comportement des films semi-cristallins déformés pour des températures en deçà de leurs températures de fusion est plus délicate aux vues des modifications morphologiques et d'orientation de la phase cristalline pouvant intervenir au cours de la

déformation. Ainsi des modèles à deux ou trois phases ont été développés pour prédire le comportement thermomécanique de ces matériaux en découplant les contributions à la contrainte des phases amorphe et cristalline, voire de l'interphase.

Cependant, la performance de ces modèles est relativement restreinte car ils ne prédisent pas correctement le comportement sur un très grand domaine de déformation à cause de la complexité des phénomènes : orientation moléculaire dans la phase amorphe, déformations des zones cristallines, rupture et orientation des cristaux, recristallisation...

De plus l'effet de la température n'est que très peu pris en compte dans ces modèles. C'est pourquoi, nous avons développé un modèle semi-empirique (Chapitre 5) pour la modélisation du comportement thermomécanique des polymères semi-cristallin afin de prendre en compte l'ensemble des critères précédemment énoncés.

Caractérisation des **films amorphes**

Chapitre 2 : Caractérisation des films amorphes

I. Introduction

Dans ce chapitre, diverses caractérisations ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur les propriétés thermique, mécanique et thermomécanique des films amorphes étudiés. Ces indications sont indispensables à l'échelle du laboratoire en vue de la modélisation du comportement thermomécanique des polymères utilisés mais également à l'échelle industrielle où l'ajustement des paramètres thermiques des procédés de déformation des films influe directement sur la qualité esthétique des pièces obtenues. Cette démarche fut également employée par Phillips *et al* afin de caractériser les propriétés mécaniques de films PC, PBT et PET utilisés pour des procédés de décoration dans le moule [117]. Ainsi les manipulations en calorimétrie différentielle (DSC), nous permettent d'obtenir des informations sur les températures caractéristiques des polymères. Les courbes contrainte/allongement obtenues par traction uniaxiale à température ambiante renseignent sur l'anisotropie éventuelle de comportement mécanique des films.

Les différents films amorphes étudiés sont utilisés actuellement par les entreprises du projet et sont disponibles commercialement. Dans la suite de cette étude, la nomenclature suivante sera appliquée pour les films amorphes:

Nom commercial	Nomenclature de l'étude	Procédé de fabrication	Epaisseur	Type de polymère	Nature du polymère
Univeder 4805 AS STD	PS1	Bi-orienté	100µm	Polystyrène	Amorphe
Lexan	PC1	Cast	375µm	Polycarbonate	
Eastar	PET1	Nappe et Monoétiré	400 et 100µm	Poly(éthylène) téréphtalate	

Tableau 3: Nomenclature des films étudiés

II. Caractérisation des films amorphes non orientés

1. Caractérisation thermique

1.1. Protocole expérimental

L'analyse thermique des films est réalisée avec une DSC Perkin Elmer Diamond. L'échantillon est soumis à un programme en température comprenant :

- Une montée en température à 10°C/min depuis 20°C jusqu'à 30°C au dessus de la température de transition vitreuse ou de la température de fusion selon le matériau. Cette première étape permet d'éliminer l'histoire thermique du matériau et de s'affranchir des manifestations thermiques éventuelles liées à l'étirement du film lors de sa fabrication.
- Un refroidissement à 10°C/min jusqu'à la température ambiante
- Une nouvelle montée en température avec des conditions analogues à celles utilisées dans l'étape 1

1.2. Résultats expérimentaux

1.2.1. Film PS1

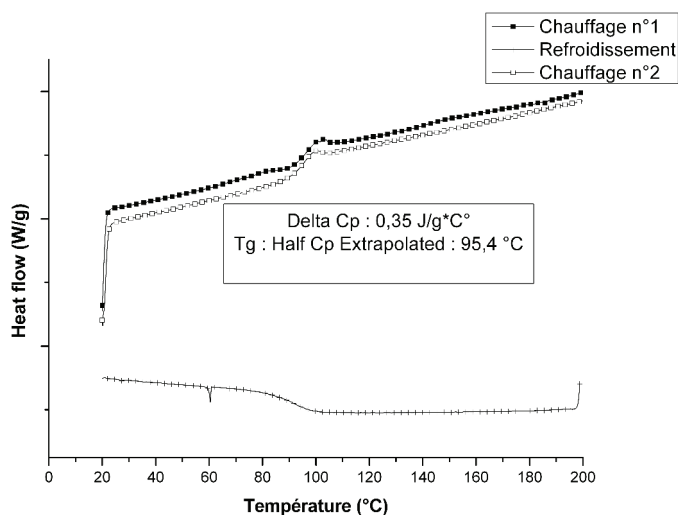


Figure 43 : Courbe DSC du film PS1

Comme attendu ce film polystyrène est amorphe puisqu'il ne présente pas de pic de fusion. Sa température de transition vitreuse est située vers 95°C. La légère différence d'allure des courbes au passage de la température de transition vitreuse, peut s'expliquer par l'influence du procédé de fabrication qui tend à figer les macromolécules avant leur relaxation complète.

1.2.2. Film PC1

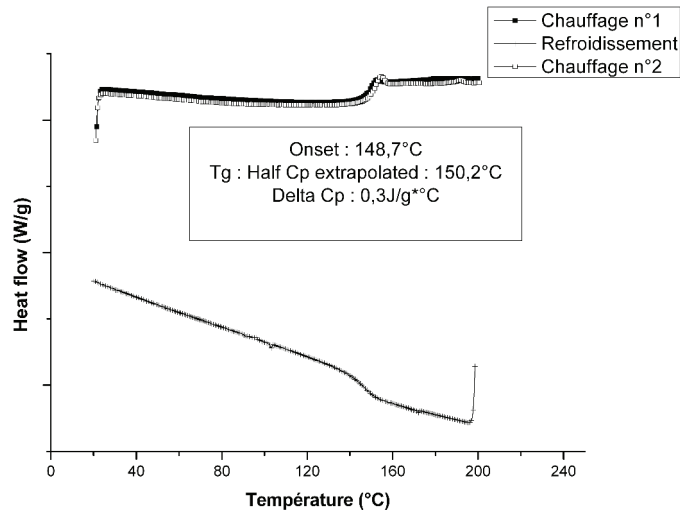


Figure 44 : Courbe DSC du film PC1

Ce film amorphe présente une température de transition vitreuse située vers 150°C. Le passage de la transition vitreuse est analogue pour les deux montées en température signifiant un étirage moins important des chaînes polymères pour ce film lors de son procédé de fabrication par rapport au cas du film PS1.

2. Caractérisation mécanique à température ambiante

2.1. Protocole expérimental

Les essais ont été effectués sur une machine de traction MTS QT25 équipée d'un capteur de force de 2 kN ainsi que de mords auto-serrant. Les éprouvettes ont été découpées, dans le sens correspondant au premier étirage du procédé Cast (noté Direction machine ou MD) et dans le sens transverse (noté TD), avec un emporte-pièce normalisé de forme altère (ISO H2). Les tests ont été effectués à température ambiante avec une vitesse de traction fixée à 20mm/min.

2.2. Résultats expérimentaux

2.2.1. Film PS1

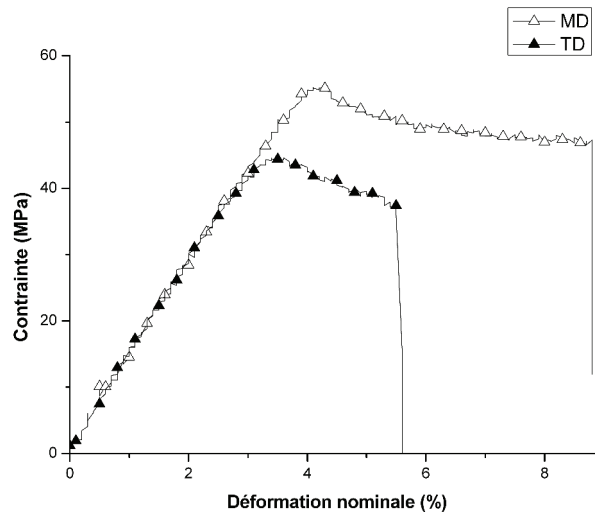


Figure 45: Courbe de traction à température ambiante du film PS1

Nous pouvons constater que ce film présente une courbe contrainte/allongement typique des matériaux amorphes déformés en dessous de leur température de transition vitreuse. En effet quelle que soit la direction de sollicitation, aux vues des faibles zones de déformation plastique avant rupture, le matériau se comporte de manière fragile. De plus le comportement mécanique de ce film est légèrement différent pour une déformation selon la direction machine par rapport à une sollicitation dans la direction transverse en accord avec les documents techniques qui précisent que le film est bi-orienté au cours de son procédé de fabrication. Le procédé de fabrication de ce film doit vraisemblablement être un procédé Cast avec un bi-étirage séquentiel qui ne doit pas totalement être équilibré. Les modules de Young, dans ces conditions d'essai, sont mesurés à 1470 ± 50 MPa dans la direction machine et à 1590 ± 10 MPa dans la direction transverse tandis que les déformations à rupture restent faibles dans les deux directions. Il est en effet peu approprié pour les fabricants de films, compte tenu des applications visées, d'obtenir des films amorphes aux propriétés mécaniques très dissemblables dans les deux directions de sollicitation. Il conviendra donc de vérifier si cette faible anisotropie de comportement mécanique est toujours présente lorsque le film est déformé pour une température supérieure à sa température de transition vitreuse.

Remarque : Les modules de Young et la valeur de déformation à la rupture sont ceux mesurés expérimentalement. Ils peuvent diverger légèrement de ceux explicités dans les documents techniques car les normes utilisées pour effectuer ces essais peuvent être différentes. Cette

technique expérimentale est avant tout un moyen de comparaison des propriétés mécaniques des divers films entre elles. Ainsi, dans cette étude, le test en traction est toujours réalisé dans les mêmes conditions contrairement à ce qui peut être réalisé à l'échelle industrielle compte tenu du nombre important de normes disponibles.

2.2.2. Film PC1

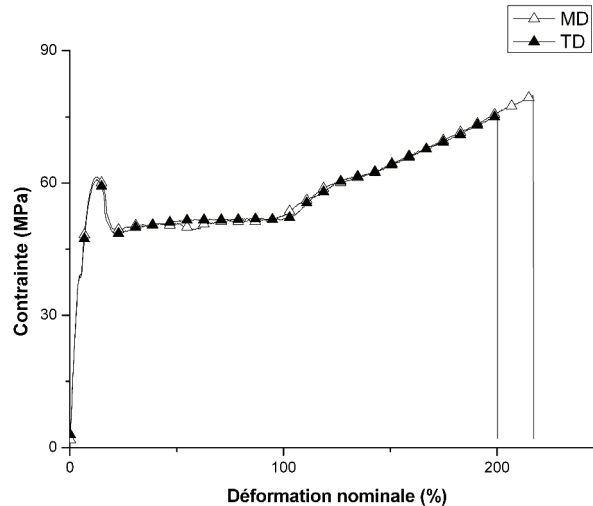


Figure 46 : Courbe de traction du film PC1 à température ambiante.

Comme pour le film PS1, ce film est déformé à l'état vitreux. Il présente également un comportement mécanique similaire dans les deux directions de déformation. Les modules de Young sont de 1120 ± 10 MPa et de 1120 ± 20 MPa respectivement dans les directions machine et transverse. La déformation à rupture est située aux alentours des 200% quelle que soit la direction de traction. Cependant bien que ce film soit déformé en dessous de sa température de transition vitreuse, il présente une zone de déformation plastique beaucoup plus importante que dans le cas du film PS1. Une zone de durcissement sous contrainte apparaît même pour des déformations supérieures à 100%. De plus, le seuil d'écoulement est beaucoup plus prononcé pour ce film. Il est vraisemblable que l'orientation moléculaire dans le plan du film soit plus faible dans le cas du PC1, rendant possible une certaine déformation plastique dans le matériau.

3. Caractérisation thermomécanique

3.1. Test de retrait en Analyse mécanique dynamique (DMA)

Ces films, destinés à la décoration de pièces plastiques par surmoulage ou autres procédés de déformation, ont été soumis lors de leur fabrication à divers étirages d'une part dans la direction machine (calandrage) et dans certains cas à un second étirage dans la direction orthogonale au premier étirage. Ainsi, les chaînes polymères du matériau peuvent être soumises à des contraintes résiduelles. Au passage de la température de transition vitreuse, ces chaînes « bloquées » dans un état peu stable thermodynamiquement peuvent changer de configuration entraînant un retrait du film dans son plan et donc à une élévation de sa cote dans la direction normale au plan du film. Afin de caractériser les températures à partir desquelles ces phénomènes peuvent se produire, des tests qualitatifs en DMA ont été réalisés car ces phénomènes peuvent être préjudiciables pour l'étape de thermoformage et l'aspect final du film sur la pièce à décorer.

3.1.1. Protocole expérimental

Les films sont découpés sous forme rectangulaire ($l=1\text{cm}$; $L=3\text{cm}$) et soumis en DMA (Q800 de TA instrument) à un test en tension. Aucune fréquence oscillatoire n'est appliquée à l'échantillon qui n'est soumis qu'à une légère force statique de 0.1 N, destinée à maintenir le film étiré. Une rampe de température de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ est imposée et la valeur suivie correspond au déplacement du mors libre de l'appareillage. Cette valeur correspond en fait à l'évolution de la variation de longueur de l'échantillon et doit donc nous permettre, le cas échéant, de détecter un éventuel retrait du film. Il convient de noter que les valeurs de retrait mesurées ne peuvent être considérées comme quantitatives du fait de la limitation de la gamme de valeurs de déplacements de l'appareil.

3.1.2. Résultats expérimentaux

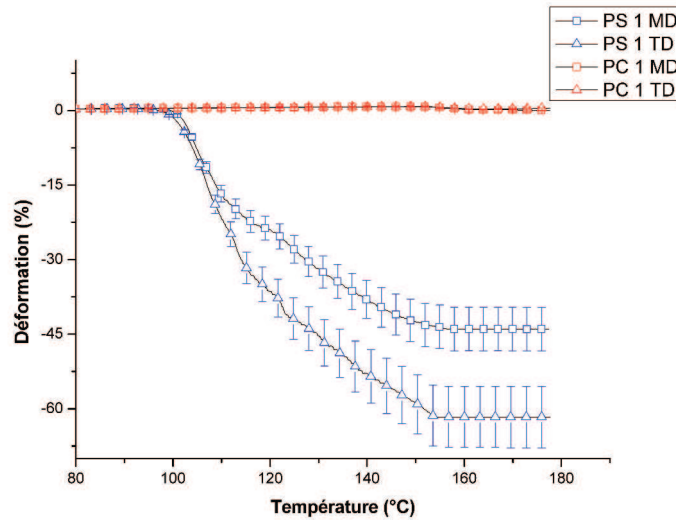


Figure 47 : Courbes DMA caractérisant le retrait des films amorphes soumis à une rampe de température

Les deux films amorphes présentent des comportements thermiques très différents lors d'une montée en température au dessus de leur température respective de transition vitreuse. En effet, le film PS1 présente une stabilité dimensionnelle jusqu'à 100°C. Au delà de cette température, le film polystyrène présente un retrait dans les deux directions en fonction de la température contrairement au film polycarbonate qui présente une stabilité dimensionnelle dans les deux directions même pour des températures supérieures à sa température de transition vitreuse. Cette différence de comportement peut aisément s'expliquer par les divers procédés de fabrication auxquels ils ont été soumis. Le film PS 1 d'épaisseur 100µm est soumis à un bi-étirage générant des orientations moléculaires résiduelles dans le plan du film en bloquant les chaînes polymères dans un état métastable lors du refroidissement. Lorsque le film est soumis à un chauffage au dessus de sa température de transition vitreuse, les chaînes polymères de ce matériau amorphe vont se mouvoir afin de libérer ces contraintes internes en perdant leur orientation, ce qui est à l'origine des phénomènes de retrait. Ce retrait, légèrement différent dans les deux directions, couplé aux résultats obtenus en traction uniaxiale tend à démontrer que le bi-étirage n'est pas totalement équilibré lors du procédé de fabrication du film. Le film PC est quant à lui fabriqué par un procédé Cast. Il subit également une déformation au cours de sa fabrication. Cependant l'étirage imposé pour obtenir cette épaisseur n'est pas très prononcé et il en résulte pratiquement aucune orientation moléculaire. Ainsi il y a peu de retrait pour ce film lorsqu'il est soumis à une montée en température au dessus de T_g , générant moins de changement dimensionnel.

Remarque : Il convient de noter que l'incertitude sur les mesures de retrait est d'autant plus importante que la température est supérieure à la température de transition vitreuse du matériau considéré, du fait du principe de mesure du DMA en mode tension (Mors libre monté sur un coussin d'air). Les courbes présentées sur la Figure 47 sont des courbes moyennes de différentes expériences réalisées selon le même protocole.

Ces phénomènes de retrait sont très contraignants du point de vue du procédé industriel car pour des applications du type insert molding, où l'insert en polymère présente une épaisseur non négligeable, ce retrait peut provoquer un gauchissement de pièce finale. Ainsi Chen et al. préconisent par exemple un thermoformage en plusieurs phases afin de réduire ces phénomènes par relaxation des contraintes résiduelles entre chaque étape [118].

3.2. Caractérisation mécanique en DMA

Les tests en traction permettent de caractériser les propriétés mécaniques des films à température ambiante. Cependant, ces derniers sont déformés à l'état caoutchoutique dans les procédés de transformation industriel. Il convient donc d'étudier leur comportement mécanique en température. Des expériences à faibles déformations en tension en DMA permettent de connaître les propriétés mécaniques du matériau mais également thermiques. Par cette technique, on mesure une relaxation associée à la transition vitreuse. La température de cette relaxation dépend de la fréquence de sollicitation. De plus la valeur obtenue est fonction du signal utilisé pour sa détermination (chute de E' ou pic de tangente delta ou de E'').

3.2.1. Protocole expérimental

Le film est soumis à une rampe de température de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 40°C jusqu'à 30°C au dessus de la température de fusion ou de la température de transition vitreuse ainsi qu'à un balayage simultané en fréquence (dans la gamme 1 à 50 Hz). Ce balayage en fréquence correspond à la déformation du matériau autour d'une position d'équilibre. L'amplitude de cette déformation est fixée à $1\mu\text{m}$. Une force statique est au préalable imposée à l'échantillon afin de s'assurer que ce dernier sera bien tendu lors du balayage en fréquence. Seules les courbes obtenues à 1Hz seront explicitées.

3.2.2. Résultats expérimentaux

3.2.2.1. Film PS1

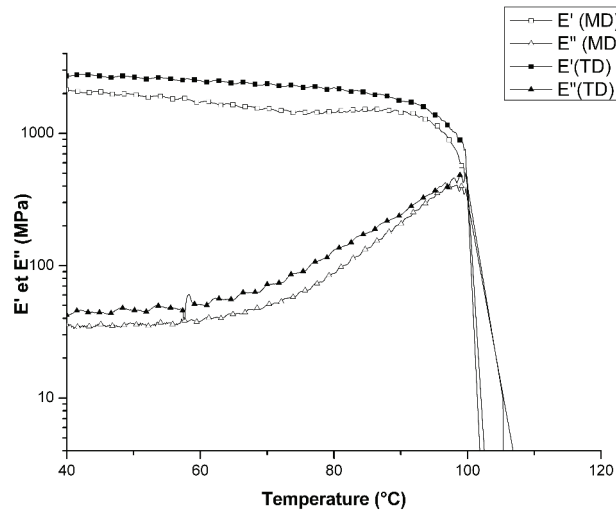


Figure 48 : Courbes DMA du Film PS1 soumis à une rampe de température (fréquence 1 Hz).

Le comportement mécanique de ce polymère est analogue dans les deux directions de sollicitation. Ce résultat confirme celui obtenu en traction uniaxiale. Les propriétés mécaniques du matériau (module E') sont stables dans les deux directions jusqu'à 90°C où elles chutent rapidement (Passage d'un module E' situé aux alentours de 2000 MPa à quelques MPa). E'' augmente constamment avec la température montrant une évolution d'un matériau « élastique » vers un matériau « visqueux » avec la température jusqu'à atteindre un pic vers 100°C. Cette température correspond au passage d'une sollicitation mécanique du matériau à l'état vitreux à une déformation de ce dernier à l'état caoutchoutique. A partir de cette température, le caractère visqueux est prépondérant. Cette information est capitale pour ajuster la température de déformation dans des procédés de thermoformage par exemple.

3.2.2.2. Film PC1

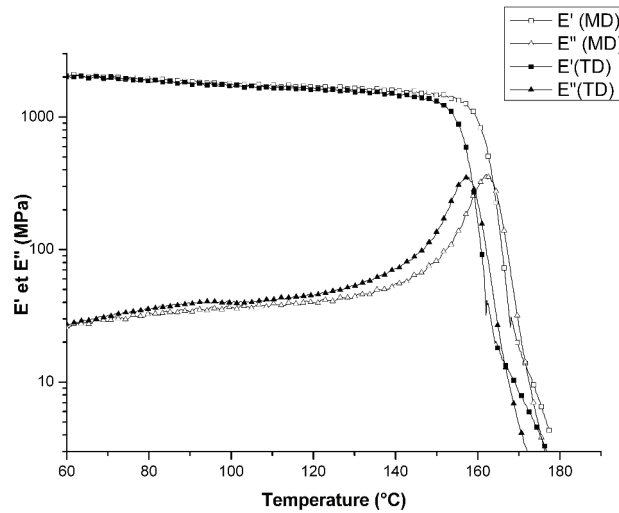


Figure 49 : Courbes DMA du Film PC1 soumis à une rampe de température (fréquence 1Hz).

Comme pour le film PS1, le film polycarbonate présente un comportement thermomécanique équilibré dans les deux directions de sollicitation ($E' = 2000 \text{ MPa}$). Les modules E' dans la direction transverse et dans la direction machine décroissent très légèrement jusqu'à la température de 150°C . En effet le passage de la température de transition vitreuse s'accompagne d'une chute du module de conservation. Le module de perte augmente très légèrement au cours du chauffage. Cette croissance s'accélère fortement à partir de 130°C jusqu'à l'apparition d'un pic vers 160°C . La température de ce pic est légèrement supérieure à la température de transition vitreuse obtenue par DSC. De plus contrairement au cas du PS1, les pics de E'' sont décalés de presque 10°C alors que la mesure a été réalisée à la même fréquence. Ce phénomène reste inexpliqué en l'état actuel.

4. Etablissement d'une courbe maîtresse en rhéologie dynamique

4.1. Rappel théorique

La modélisation du comportement mécanique des polymères à l'état fondu nécessite la connaissance du spectre des temps de relaxation de ce dernier. Ces paramètres sont obtenus en rhéologie en cisaillement pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse pour les films amorphes et pour des températures supérieures à la température de fusion pour les matériaux semi-cristallins. Ainsi dans la zone d'écoulement, seul le domaine de temps faisant intervenir des mouvements de chaînes macromoléculaires dans leur ensemble est considéré. La zone de transition vitreuse, pour laquelle les mouvements ne se

font qu'à l'échelle de quelques monomères et pour des temps de sollicitations plus faibles (ou des fréquences plus élevées), n'est pas prise en considération en règle générale.

Ainsi le comportement des matériaux peut être vu de manière analogique comme dans le cas du modèle de Maxwell pour lequel le temps de relaxation est défini comme le rapport :

$$\lambda = \eta / G \quad \text{Équation 101}$$

Cependant dans de nombreux cas, un temps de relaxation unique est insuffisant pour décrire correctement le comportement d'un polymère à l'état fondu. C'est pourquoi, le modèle généralisé de Maxwell fait intervenir N éléments de Maxwell associés en parallèle, chacun des éléments étant caractérisé par un temps de relaxation λ_i . L'ensemble des caractéristiques (G_i, λ_i) d'un tel modèle forme le spectre discret des temps de relaxation. Ainsi le module de relaxation et la fonction mémoire correspondante sont obtenus par les équations suivantes :

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i \times \exp(-t / \lambda_i) \quad \text{Équation 102}$$

$$m(t) = \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\lambda_i} \times \exp(-t / \lambda_i) \quad \text{Équation 103}$$

Ce spectre de relaxation discret peut être étendu à un spectre continu $H(\tau)$.

De même, les composantes du module complexe s'expriment :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega \lambda_i)^2}{1 + (\omega \lambda_i)^2} \quad \text{Équation 104}$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega \lambda_i}{1 + (\omega \lambda_i)^2} \quad \text{Équation 105}$$

Pour une représentation en échelle logarithmique, les pentes limites de $G'(\omega)$ et de $G''(\omega)$ sont respectivement de 1 et 2 lorsque la fréquence tend vers 0 et de 0 et -1 lorsque cette dernière tend vers l'infini.

4.2. Principe de superposition temps/température

Pour des polymères de hautes masses molaires, la représentation schématique des variations du module de cisaillement complexe en fonction de la fréquence laisse apparaître quatre zones distinctes:

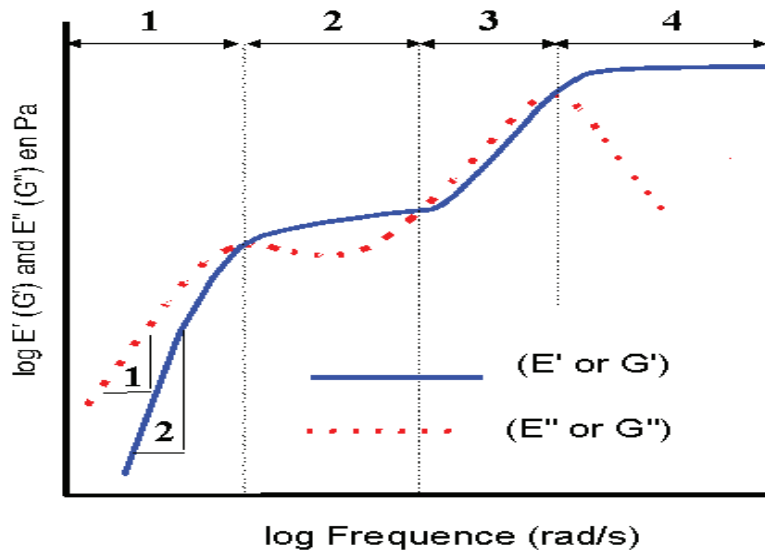


Figure 50: Domaines de relaxation des polymères

- La zone terminale ou zone d'écoulement (1): Elle correspond au domaine de basse fréquence où l'on considère les relaxations de type viscoélastique associées aux mouvements des chaînes polymères dans leur ensemble. Le caractère rhéologique d'un polymère dans cette zone est visqueux.
- Le plateau caoutchoutique (2): Le module de conservation G' varie peu. Ce domaine de relaxation met en jeu les interactions entre les chaînes sur une échelle plus faible que la taille même de la chaîne. Ses segments forment un réseau qui peut être assimilable à celui d'un caoutchouc mais dont les jonctions ne sont pas permanentes à cause du mouvement brownien, ce qui génère des pertes visqueuses.
- La zone de transition vitreuse (3): Elle est relative à des mouvements de chaînes encore plus localisés (de l'ordre de quelques monomères).
- Le domaine vitreux (4): Il est caractéristique de la rigidité de la chaîne hydrocarbonée et mesure l'élasticité instantanée du matériau lorsque ce dernier est sollicité dans un intervalle de temps très faible ou à grandes vitesses.

Cependant, le domaine de fréquence des appareillages est limité (compris entre 10^{-3} et 10^2 rad/s). De plus l'acquisition de valeurs aux basses fréquences nécessite une très longue durée, si bien que dans la pratique on se limite souvent à un domaine compris entre 10^{-2} et 10^2 rad/s. Une observation du domaine de relaxation complet, pour une température donnée, est donc impossible. La figure précédente (cf. Figure 50) est appelée « courbe maîtresse » et elle est obtenue par application du principe de superposition temps/température.

4.2.1. Enoncé du principe

La dépendance en température de la viscosité limite peut être mesurée expérimentalement. Ainsi le facteur de translation a_T , permet d'obtenir la viscosité limite $\eta_0(T)$ à une température T à partir d'une viscosité limite $\eta_0(T_0)$ mesurée à une température de référence T_0 :

$$a_T = \left[\frac{\rho(T_0)T_0}{\rho(T)T} \right] \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad \text{Équation 106}$$

Où ρ est la masse volumique du polymère.

Lorsque l'on considère deux températures proches, le terme entropique entre crochet tend vers l'unité et le facteur de glissement s'exprime alors simplement comme :

$$a_T \approx \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad \text{Équation 107}$$

Diverses observations ont montré que le comportement rhéologique en viscoélasticité linéaire d'un polymère à une température T pour des temps courts (hautes fréquences) est identique au comportement observé pour ce même matériau à une température T_0 plus basse pour des temps plus longs (plus basses fréquences). Ainsi le principe de superposition temps/température obéit aux relations suivantes qui sont simplement exprimées en fonction du facteur de glissement expérimental a_T :

$$G^*(\omega, T_0) = G^*(\omega \cdot a_T, T) \quad \text{Équation 108}$$

$$G^*(t, T_0) = G(t/a_T, T) \quad \text{Équation 109}$$

Avec $a_T < 1$ pour $T > T_0$ et $a_T > 1$ pour $T < T_0$, correspondant à une baisse de la viscosité lorsque la température augmente ($a_T \approx \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)}$).

Afin d'ajuster les variations des facteurs de glissement avec la température, deux types de lois sont généralement usitées selon le caractère amorphe ou semi-cristallin du polymère considéré.

4.3. La loi WLF [40, 119]

Elle est généralement plus adaptée au cas des polymères amorphes :

$$\log(a_T) = -C_1^0 \frac{T - T_0}{C_2^0 + T - T_0} \quad \text{Équation 110}$$

C_1^0 et C_2^0 sont deux constantes qu'il est possible de déterminer expérimentalement suivant la valeur T_0 de la température choisie.

Bien souvent, on choisit la température de transition vitreuse T_g comme température de référence. On a alors :

$$\log(a_T) = -C_1^g \frac{T - T_g}{C_2^g + T - T_g} \quad \text{Équation 111}$$

Un changement de température de référence conduit à :

$$C_1^1 = \frac{C_1^0 C_2^0}{C_2^0 + T_1 - T_0} \quad \text{Équation 112}$$

$$C_2^1 = C_2^0 + T_1 - T_0 \quad \text{Équation 113}$$

4.4. La loi d'Arrhenius [40]

Cette loi est parfois plus adaptée que la loi WLF dans le cas des polymères semi-cristallins. En effet les mesures sont faites à une température supérieure à la température de fusion et donc à *fortiori* à une température très supérieure à T_g . Cela rend la détermination des coefficients C_1 et C_2 de l'équation WLF impossible. On utilise donc plutôt une loi de type Arrhenius :

$$\ln(a_T) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \text{Équation 114}$$

E_a est l'énergie d'activation (son unité : kJ/mol) est déterminable expérimentalement.

4.4.1. Protocole expérimental

Deux rhéomètres ont été utilisés pour réaliser ces expériences. Un rhéomètre SR5 à contrainte imposée commercialisé par la société Rheometric Scientific et un rhéomètre à déformation imposée ARES de la société TA instruments. Sur chaque appareil, une cellule à plateaux parallèles a été utilisée. Le diamètre de ces derniers est de 25 mm et la dimension de l'entrefer

varie entre 1 et 2 mm. La fréquence de travail se situe entre 0.01 et 100 rad/s. La courbe maîtresse ainsi obtenue couvre la zone terminale, le plateau caoutchoutique ainsi que le début de la zone de transition vitreuse.

4.4.2. Résultats expérimentaux

4.4.2.1. Film PS1

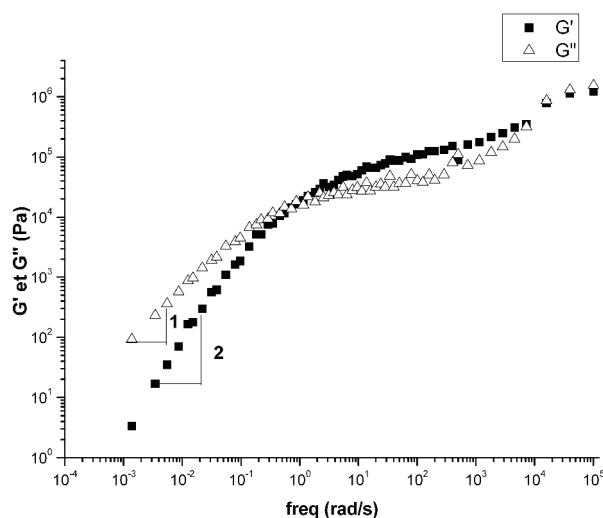


Figure 51 : Courbe maîtresse du film PS1 avec une température de référence de 180°C

La courbe maîtresse a été réalisée par application du principe de superposition à partir de diverses courbes réalisées en cisaillement dynamique en fondu dans une gamme de température comprise entre 110°C et 200°C. Les facteurs de translations expérimentaux ont permis de calculer les paramètres de la loi type WLF :

Température	C_1	C_2
180°C	4.72	150.85
100°C (T _g)	10.06	70.85

Tableau 4 : Paramètres C_1 et C_2 pour le film PS1

Nous pouvons constater la forte dépendance en température de ce film car la gamme de fréquence sur laquelle s'étend la courbe maîtresse est beaucoup plus grande que celle à laquelle ont été réalisées les manipulations. Le plateau caoutchoutique est peu marqué, ce qui est dû à une distribution de masses molaires relativement large. La valeur G_N^0 de ce plateau

est voisine de $2 \cdot 10^5$ Pa et la valeur de la masse molaire entre enchevêtrements est calculée à une température de 180°C par :

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0} = \frac{970 \times 10^3 \times 8.31 \times (180 + 273)}{2 \times 10^5} \approx 18000 \text{ g.mol}^{-1} \quad \text{Équation 115}$$

Les pentes limites de G' et de G'' aux basses fréquences sont respectivement de 2 et 1.

Remarque : Les valeurs de densités fondues mentionnées pour les différents polymères proviennent du guide du moulage par injection [120].

Les paramètres moléculaires de ce film ont été déterminés par GPC :

Paramètres moléculaires du film PS1	
Polydispersité	
Mw/Mn	1.7
Mz/Mn	3.2
Masse Molaire (g/mol)	
Mn	$2.0 \cdot 10^5$
Mp	$2.7 \cdot 10^5$
Mw	$3.4 \cdot 10^5$
Mz	$6.5 \cdot 10^5$

Tableau 5 : Paramètres moléculaire du film PS1 par GPC

Le paramètre de polydispersité M_w/M_n est voisin de 2, ce qui est courant pour les polystyrènes commerciaux.

4.4.2.2. Film PC1

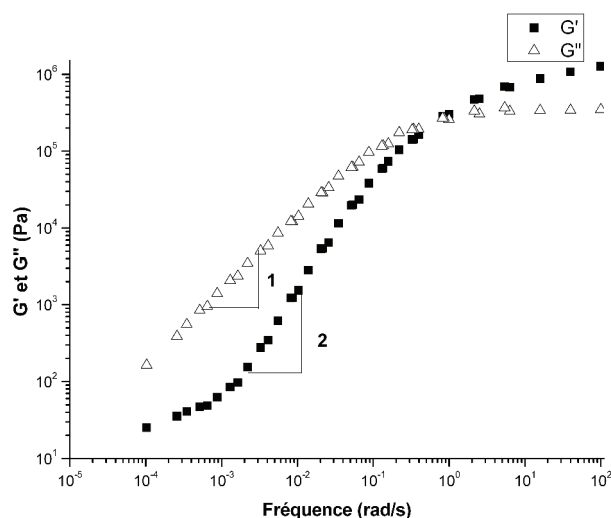


Figure 52 : Courbe maîtresse du film PC1 pour une température de référence de 180°C

La superposition a été réalisée sur différentes manipulations en cisaillement à l'état fondu, effectuées pour une gamme de température comprise entre 160°C et 260°C. La loi WLF permet de calculer les paramètres C_1 et C_2 , ainsi que C_1^g et C_2^g à partir des facteurs de translations expérimentaux.

Température	C_1	C_2
180°C	6.37	81.67
150°C (T _g)	10.07	51.67

Tableau 6 : Paramètres C_1 et C_2 pour le film PC1

La sensibilité à la température de ce polymère est importante mais tout de même moins que pour le film PS1 car le gain en gamme de fréquence est de 3 décades contre 5 pour le polystyrène. Le faible plateau caoutchoutique montre une masse entre enchevêtrements élevée de ce polymère. La valeur G_N^0 de ce plateau est voisine de 10^5 Pa et la valeur de la masse molaire entre enchevêtrements est calculée par :

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0} = \frac{1020 \times 10^3 \times 8.31 \times (180 + 273)}{2.10^6} \approx 1900 \text{ g.mol}^{-1} \quad \text{Équation 116}$$

En revanche aux basses fréquences, si la pente limite 1 est atteinte pour G'' , la courbe G' présente un sous-plateau ou un épaulement. Ce phénomène est caractéristique des polycarbonates et est attribué à la présence d'une queue de hautes masses dans la distribution des masses molaires.

Les paramètres moléculaires de ce film ont été déterminés par GPC :

Paramètres moléculaires du film PS1	
Polydispersité	
Mw/Mn	1.3
Mz/Mn	1.7
Masse Molaire (g/mol)	
Mn	$3.6 \cdot 10^4$
Mp	$4.2 \cdot 10^4$
Mw	$4.7 \cdot 10^4$
Mz	$6.4 \cdot 10^4$

Tableau 7 : Paramètres moléculaire du film PC1 par GPC

La valeur de l'indice de polydispersité mesuré par GPC pour ce polymère n'est pas très élevée.

5. Elargissement de la gamme de fréquence de la courbe maîtresse

Compte tenu des fortes restrictions expérimentales liées à l'utilisation des rhéomètres conçus pour des mesures à l'état fondu, il n'est pas possible d'ajuster des temps de relaxation sur la zone du plateau vitreux. Cependant il est possible d'étendre le domaine de fréquence en appliquant le principe de superposition à des expériences réalisées à l'état solide en analyse mécanique dynamique (DMA) en mode tension. Ces expériences permettent de réaliser une courbe maîtresse du matériau comprenant la zone de transition vitreuse ainsi que le plateau vitreux.

5.1. Protocole expérimental

Une bande de film de 3 cm de longueur et de 1 cm de largeur est découpée et placée dans le mors en tension du DMA. Le film est soumis à une rampe de température depuis la température ambiante jusqu'à 20°C au dessus de la température de transition vitreuse du matériau. Le δT , correspondant à chaque pas de montée en température, varie. Il est adapté au fur et à mesure de l'expérience : une mesure tous les 2°C entre $T_g - 10^\circ\text{C}$ et $T_g + 10^\circ\text{C}$ et une mesure tous les 3°C en dehors de cette plage. Cette variation permet une mesure plus précise des modules E' et E'' lors du passage de la transition vitreuse. A chaque pas de température, une isotherme est effectuée et un balayage en fréquence est réalisé. La gamme de fréquence est relativement vaste puisqu'elle s'étend de 0.5 à 80 Hz. Après de nombreuses expériences, nous avons pu déterminer les conditions optimales pour obtenir des courbes maîtresses

satisfaisantes. L'amplitude imposée en déformation est de $1\mu\text{m}$ pour le film PS1 et de $3\mu\text{m}$ pour le film PC1, la différence entre la force statique et la force dynamique est fixée à 105% et une pré-charge de 0.1 N est appliquée sur le film afin de s'assurer que ce dernier sera bien tendu lors de la sollicitation en fréquence.

5.2. Résultats expérimentaux

5.2.1. Film PS1

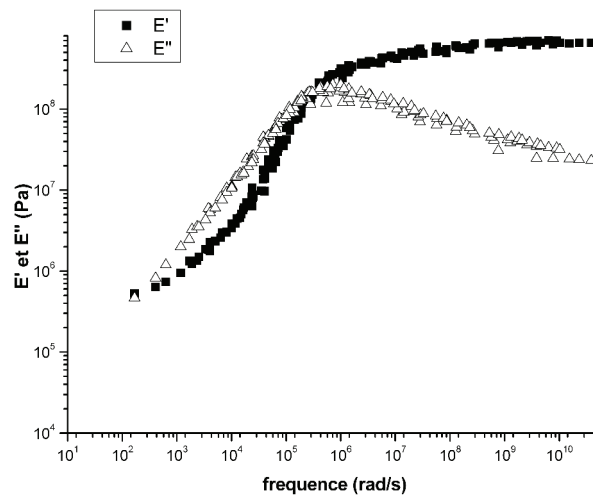


Figure 53 : Courbe maîtresse du film PS1 pour une température de référence de 130°C en DMA

5.2.2. Film PC1

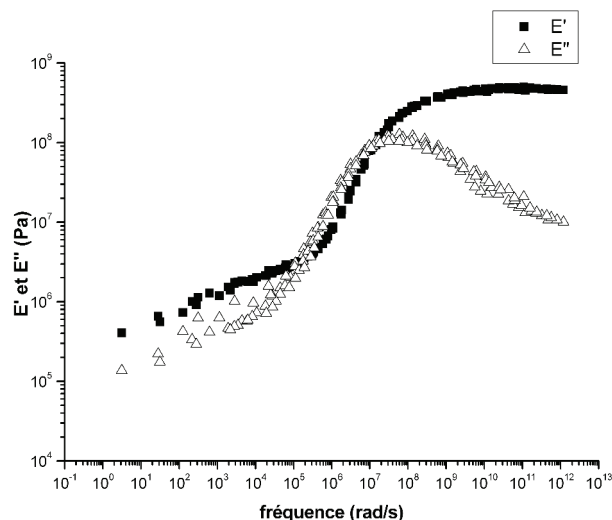


Figure 54 : Courbe maîtresse du film PC1 pour une température de référence de 180°C

Ces mesures en DMA réalisées pour des températures situées de part et d'autre de la température de transition vitreuse (à l'état solide et à l'état fondu) permettent par application

du principe de superposition temps/température d'obtenir pour les films amorphes des courbes maîtresses dont la gamme de fréquence permet d'avoir des informations sur le plateau vitreux mais également sur la zone de transition vitreuse ainsi que le début du plateau caoutchoutique. Ces courbes maîtresses ainsi obtenues peuvent être juxtaposées en utilisant les mêmes paramètres de la loi WLF que ceux déterminés en cisaillement en voie fondue. Les valeurs E' et E'' des modules mesurés en DMA doivent être divisées par 3 pour pouvoir être placées sur le même graphique que les modules G' et G'' mesurés en cisaillement. En effet en considérant le matériau comme incompressible ($\nu=0.5$) on a alors :

$$E=2(1+\nu)G$$

Équation 117

5.3. Courbes globales des films amorphes

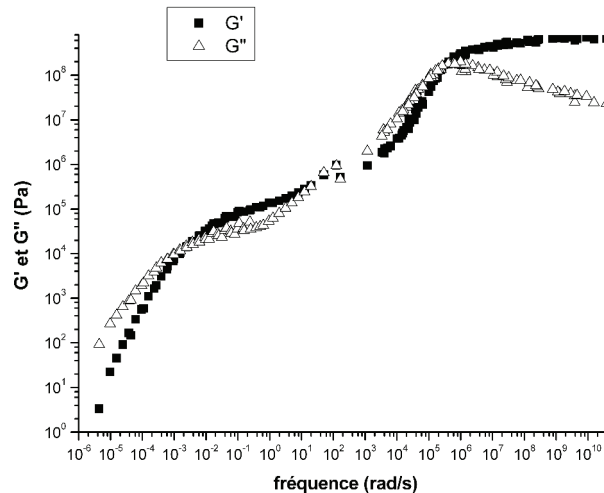


Figure 55 : Courbe maîtresse globale du film PS1 pour une température de référence de 130°C

Les courbes maîtresses obtenues par ces deux techniques se juxtaposent bien dans le cas du film amorphe PS1. Sur un tracé de type Arrhenius ($\log(a_T)=f(1/T)$) (cf. Figure 56), nous pouvons constater la bonne adéquation entre les facteurs de translation provenant des deux méthodes expérimentales.

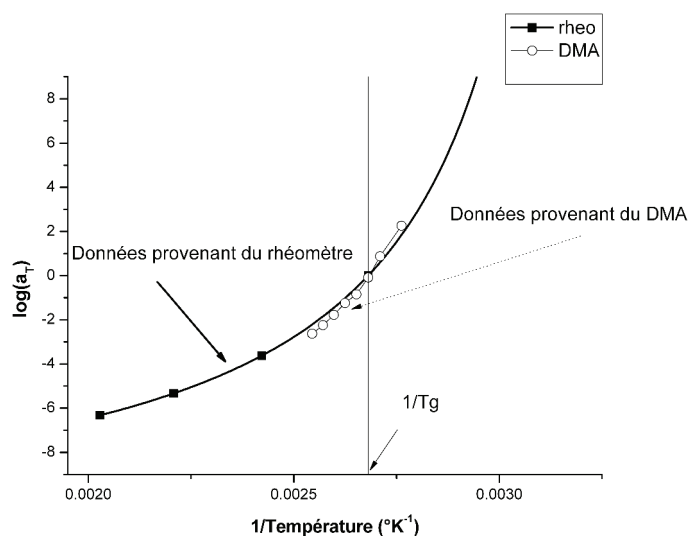


Figure 56 : Représentation des facteurs de translation expérimentaux obtenus en DMA et en rhéologie pour le film PS1

Les résultats sont analogues pour le film polycarbonate, même si la superposition entre les deux courbes maîtresses semble moins nette que pour le film PS1. Il convient de noter la difficulté expérimentale pour réaliser des manipulations sur des films fins amorphes à proximité de la température de transition vitreuse. Cette restriction se répercute sur les valeurs des facteurs de translations notamment celles obtenues pour les températures correspondant au plateau caoutchoutique pour lesquelles la translation des courbes est délicate. Ceci engendre donc des approximations sur la détermination des paramètres de la loi WLF.

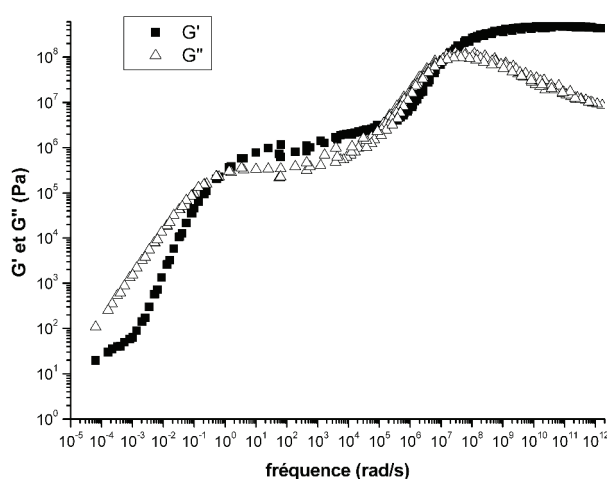


Figure 57 : Courbe maîtresse du film PC1 pour une température de référence de 180°C.

Cependant la représentation selon un tracé d'Arrhenius de ces facteurs de glissement (cf. Figure 58) démontre que, même s'il est de moindre qualité que celui obtenu pour le film PS1, le résultat n'en demeure pas moins satisfaisant. Pour des températures bien supérieures à T_g , la loi WLF est assimilable à une loi d'Arrhenius. Cependant aux alentours de T_g , cette loi est

très sensible à la température. Ainsi une petite variation de température génère une variation importante des facteurs de glissements.

La différence de paramètres de la loi WLF entre la zone terminale et la zone de transition avait déjà été observée expérimentalement par Graessley et Edwards [121] et une explication de ce phénomène a été proposée par Allal et al [122].

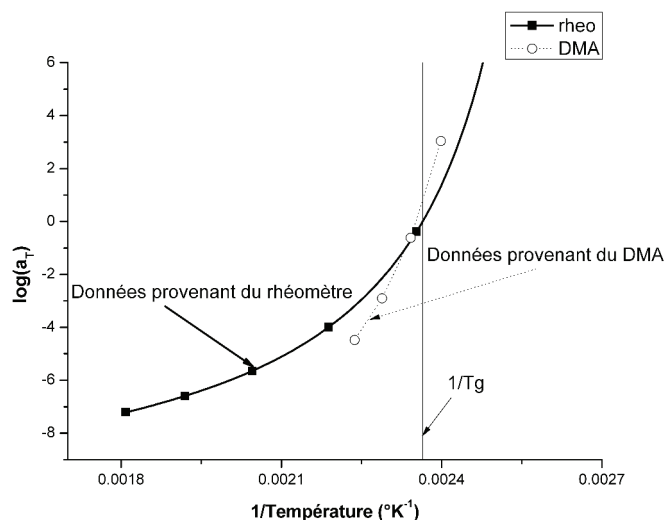


Figure 58 : Représentation des facteurs de translation expérimentaux obtenus en DMA et en rhéologie pour le film PC1.

III. Caractérisation d'un film amorphe orienté

Contrairement aux matériaux amorphes présentés précédemment, le film PET1 n'est pas un film disponible commercialement. Sa mise en œuvre résulte d'une volonté de disposer contrairement aux films PC1 et PS1, d'un film amorphe pouvant avoir une forte orientation moléculaire par un étirage uni-axiale durant son procédé de fabrication. Il convient de noter que ce type de film fortement anisotrope n'a que peu d'intérêt pour les procédés de décoration puisque ce film présente un important taux de retrait dans la direction d'étirage dès lors que la température de mise en œuvre est supérieure à la température de transition vitreuse. Ce film a été mis en œuvre à notre demande par la société Toray. Du point de vue académique, ce film présente un grand intérêt car il servira de base expérimentale pour tester la prise en compte d'une éventuelle pré-orientation moléculaire dans la modélisation du comportement.

Afin de s'assurer que ce film ne puisse pratiquement pas cristalliser (cf. Figure 60) (ni thermiquement, ni sous contrainte), du Cyclohexanediméthanol a été introduit dans la formulation (31%). Ce polymère est donc extrudé puis déposé sur un tambour. A la fin de cette étape, nous pouvons considérer que le film n'a subi aucun étirage, donc que son

orientation moléculaire est isotrope dans le plan du film. Les échantillons prélevés à l'issue de cette phase, seront nommés film « PET1 nappe ». A la suite du dépôt sur le tambour, le film est mono-étiré entre différents rouleaux jusqu'à obtenir un taux d'étirage final de 4. Au terme de ce processus, la dénomination du film sera « PET1 mono ». Il aurait également été très intéressant de réaliser un bi-étirage séquentiel sur ce film afin de pouvoir étudier l'influence des différentes étapes du procédé de fabrication sur l'orientation moléculaire du film et sur ses propriétés mécaniques. Cependant, dans la pratique, cette étape de bi-étirage s'effectue avec des pinces permettant la déformation transverse du film par rapport à la direction du premier étirage. Or la présence du copolymère limitant la cristallisation du film, rend cette étape difficile du fait que le film risque de coller aux pinces durant le bi-étirage.

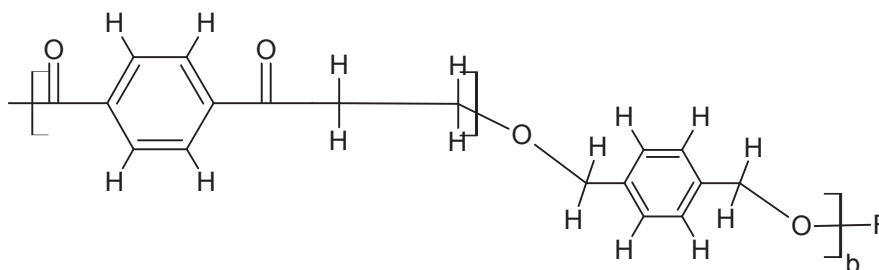


Figure 59: Formule du poly(éthylène téréphtalate) avec du Cyclohexanediméthanol

1. Analyse thermique du film PET1

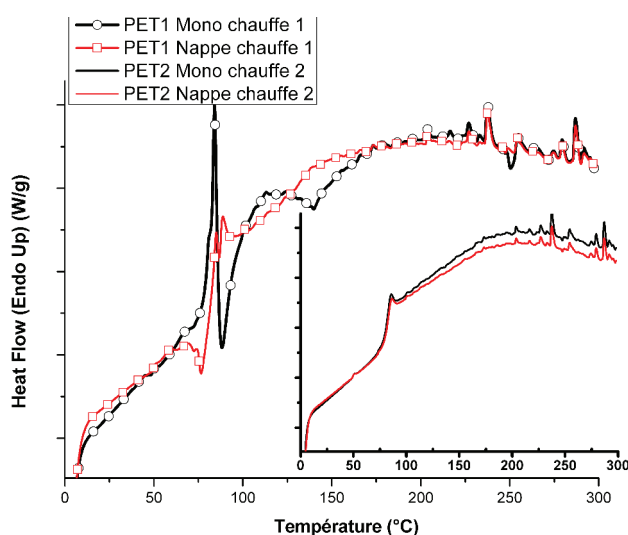


Figure 60 : Courbes DSC du film PET1 nappe et PET1 mono pour les deux chauffages. La deuxième montée en température est représentée dans l'encart.

Les courbes DSC montrent le caractère amorphe du film PET1 (pas de pic de cristallisation froide ni de pic de fusion). Ce dernier, de part la présence d'un copolymère dans la formulation ne cristallise quasiment pas ni sous l'effet de la température ni au cours de l'étirage. Sa température de transition vitreuse est estimée à 75°C. Il convient également de remarquer l'influence de l'étirage sur l'allure de la courbe DSC au passage de la température de transition vitreuse lors de la montée en température du film. En effet, les phénomènes de relaxation structurale qui se manifestent, entraînent l'apparition de pseudo-pics aux alentours de cette température. Cette relaxation est plus marquée dans le cas du film PET1 mono. Cette observation permet, avant la réalisation des tests mécaniques, de mettre en évidence une différence notable dans l'orientation des chaînes polymères suite à l'étirage uni-axiale entre les différents tambours.

Remarque : Les conditions pour lesquelles ont été réalisées les courbes DSC sont identiques à celles utilisées dans le cadre de l'étude des films PS1 et PC1.

2. Analyse mécanique

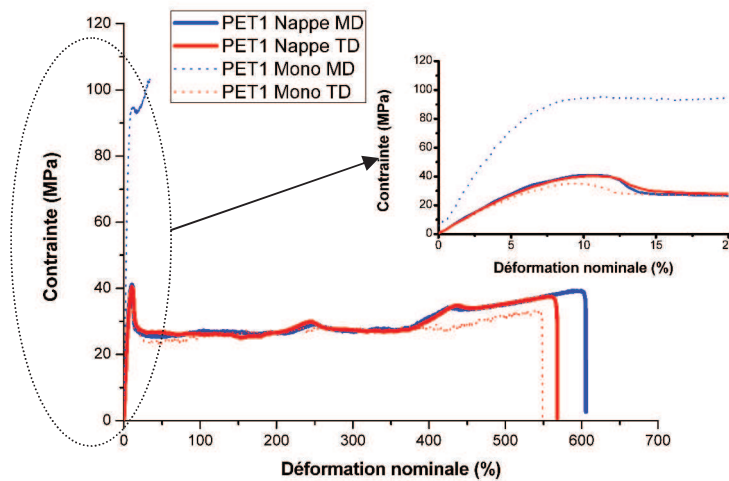


Figure 61 : Courbes de traction pour le film PET1 nappe et mono-orienté

Les courbes de traction uni-axiale réalisées sur le film PET1 nappe montrent un comportement analogue selon les deux directions de sollicitation. Les courbes montrent un comportement ductile du matériau bien que la température de déformation soit très inférieure à la température de transition vitreuse du matériau. Trois domaines distincts apparaissent. Une zone d'élasticité jusqu'à une déformation de 10%. La contrainte au seuil d'écoulement est approximativement de 40MPa. La deuxième zone (de 10 à 350%) correspond à la

déformation plastique du film, et enfin une zone de durcissement structural sous contrainte. Il est intéressant de constater que le comportement mécanique du film PET1 mono-étiré présente un comportement mécanique similaire au film nappe à température ambiante pour un test en traction dans la direction transverse. En revanche, le comportement mécanique dans la direction machine du film PET1 mono est très différent. Ce film présente un comportement fragile puisque la zone de déformation plastique est très limitée et que dès de très petites déformations, il présente un durcissement sous contrainte beaucoup plus important. Ainsi les contraintes au seuil d'écoulement et à la rupture sont supérieures contrairement à la déformation à rupture du film provenant de la nappe. Ceci met donc en évidence le comportement anisotrope du film PET1 mono et montre l'influence, au cours du procédé de fabrication, de l'étirage entre les tambours sur l'orientation moléculaire.

3. Courbe maîtresse en rhéologie dynamique

Afin de modéliser le comportement thermomécanique du film PET1 et plus particulièrement l'effet de la pré-orientation du film générée par le procédé de fabrication, il convient de réaliser une courbe maîtresse en rhéologie dynamique. La sensibilité du modèle à la pré-orientation du film devra être éprouvée par comparaison avec des courbes de rhéologie élongationnelle. Cependant aux vues des spécificités notamment du film mono-étiré, la gamme de modélisation et d'essais en élongation sera limitée pour des températures proches de la température de transition vitreuse. En effet pour des températures plus élevées que T_g , le film mono-étiré pourrait relaxer et donc perdre sa pré-orientation moléculaire en un temps inférieur à celui nécessaire pour effectuer la mesure. Cette relaxation s'accompagnera de retraits très importants (risque de rupture du film avant même l'essai élongationnel sous l'effet de la température).

La modélisation du comportement de ce film étant limitée aux températures proches de la température de transition vitreuse, il est nécessaire de réaliser une courbe maîtresse complète (rhéologie dynamique + DMA).

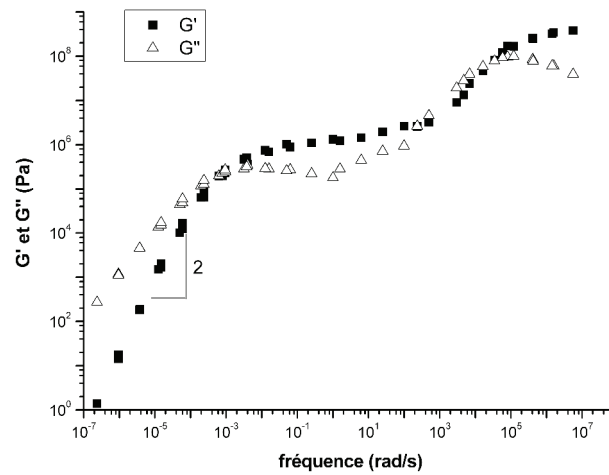


Figure 62 : Courbe maîtresse du PET1 pour une température de référence de 90°C

La masse molaire entre enchevêtrements peut être estimée à partir de la valeur du plateau caoutchoutique :

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0} = \frac{1200 \times 10^{-3} \times 8.31 \times (90 + 273)}{10^6} \approx 3600 \text{ g.mol}^{-1} \quad \text{Équation 118}$$

La courbe maîtresse n'est réalisée que pour le film PET1 nappe. Ce matériau isotrope est pris comme référence. En réalisant la courbe maîtresse sur ce film, nous évitons ainsi de prendre en compte l'effet de l'orientation sur les modules E' et E'' mesurés en DMA et donc d'obtenir, dans le calcul ultérieur du spectre des temps de relaxation, des contributions en module « faussées » par l'orientation moléculaire.

IV. Conclusions

Ce chapitre était consacré à la caractérisation thermomécanique des polymères amorphes utilisés pour cette étude. De nombreuses techniques expérimentales ont été mises en œuvre afin d'obtenir les informations sur ces matériaux nécessaires à la modélisation du comportement mécanique lors d'une déformation uni-axiale mais également pour la mise au point des procédés industriels (fenêtre de température de mise en œuvre, anisotropie de comportement...).

Ainsi les films amorphes commerciaux présentent des propriétés mécaniques isotropes à température ambiante lorsqu'ils sont étirés suivant deux directions orthogonales. En revanche, les procédés de fabrications de ces films en matériaux amorphes génèrent des orientations résiduelles des chaînes macromoléculaires figées dans un état instable. Lors du passage de la température de transition vitreuse, les mouvements moléculaires redeviennent possibles générant des phénomènes de retrait au sein du matériau. Ces phénomènes sont d'autant plus marqués que la déformation initiale du film est importante.

Par ailleurs, lors de la fabrication, ces films peuvent être bi-étirés. Ceci peut conduire à une orientation moléculaire répartie dans le plan du film. Les propriétés mécaniques dans ce plan apparaissent isotropes.

Cependant, en accentuant l'étape d'étirage pour un film Cast, il est possible pour des polymères amorphes d'orienter les chaînes macromoléculaires dans une seule direction et donc de générer une anisotropie de comportement mécanique. Même si ces films ne présentent qu'un intérêt limité pour les applications de décorations visées, leur étude n'en demeure pas moins intéressante et la modélisation de leur comportement mécanique est un élément novateur qui pourrait par la suite conduire à la modélisation des films initialement bi-orientés.

Modélisation du
comportement
thermomécanique des
films amorphes

Chapitre 3 : Modélisation du comportement thermomécanique des films amorphes

I. Introduction

Les procédés de décoration des pièces plastiques nécessitent l'utilisation de films polymères et plus particulièrement de films amorphes. Ainsi l'adhésion du film encré à la surface de la pièce à décorer [123] tout comme la prédiction du comportement thermomécanique de ces derniers revêtent une importance particulière notamment pour l'aspect esthétique de la pièce finale. En effet, l'épaisseur finale du film peut être un aspect discriminant notamment si cette dernière est trop faible. Cela peut engendrer des phénomènes de craquelures, de transparence, voire de rupture du film qui sont rédhibitoires. Les autres critères esthétiques sont le positionnement final du décor et sa définition. En effet par anamorphose, un décor préalablement imprimé de manière déformée va, au cours du procédé de décoration de la pièce plastique, recouvrer la forme et la position voulue initialement. Ainsi la connaissance de la déformation du film au cours du procédé est l'un des éléments clés.

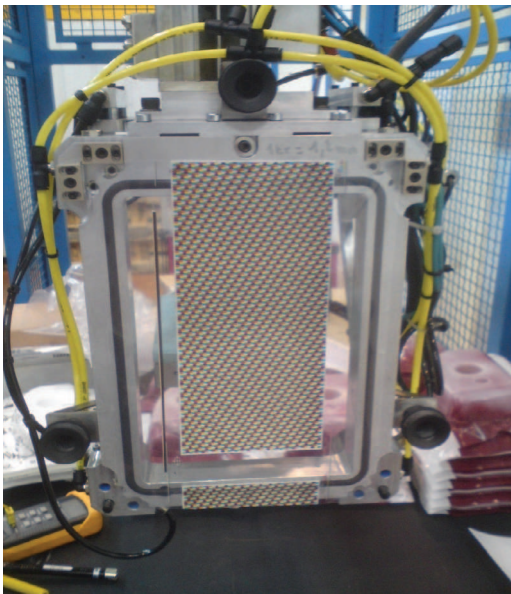


Figure 63 : Film polymère avec une mire encrée en surface

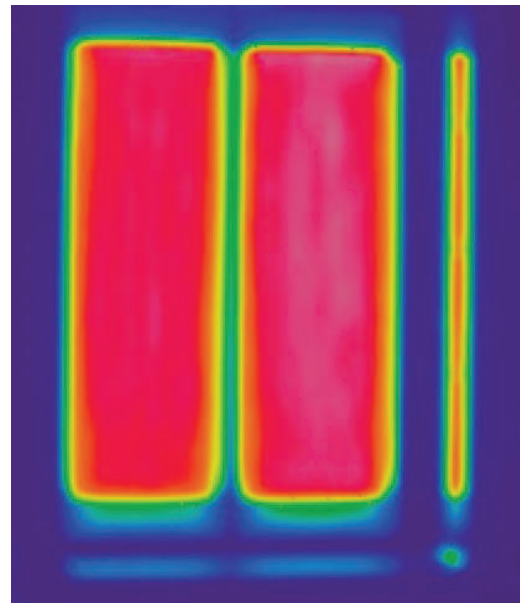


Figure 64 : Emission uniforme des lampes proche du corps noir

La particularité des films destinés à la décoration réside dans la présence d'une couche d'encre plus ou moins épaisse en surface. Si la contribution mécanique de cette pellicule peut être considérée comme négligeable en première approximation, son influence thermique est très importante. Les films peuvent être préchauffés pour des applications comme le

thermoformage par rayonnement (lampe céramique ou lampe quartz émettant dans le spectre infra-rouge). L'absorption de ces rayonnements est non seulement fonction de la couleur de l'encre mais également de la nature minérale ou organique de cette dernière. Ainsi la température d'un film soumis à un chauffage par rayonnement va dépendre de son épaisseur, de la distance entre les lampes et le film, de la puissance et du nombre de ces lampes, du temps d'exposition et de la répartition des couleurs de l'encre à sa surface. Pour des conditions prédéfinies de chauffage sur un film décoré d'une « mire » (film recouvert d'une multitude d'encres de couleurs et de natures différentes), le gradient de température à sa surface pourra atteindre plusieurs dizaines de degrés.

Cette affirmation a été démontrée par des essais réalisés sur des lignes pilotes. Les films décorés d'une mire (Figure 63) ont été prédisposés sur un porte échantillon puis soumis à un chauffage avec des lampes à quartz. Les radiations des lampes sont homogènes sur toutes leurs surfaces et leurs spectres d'émission est proche de celui du corps noir (Figure 64). Des relevés de températures avec une caméra thermique ont démontré qu'en fonction de la nature et de la couleur des encres en surface, une différence de plusieurs dizaines de degrés pouvait apparaître sur le film (Figure 65).

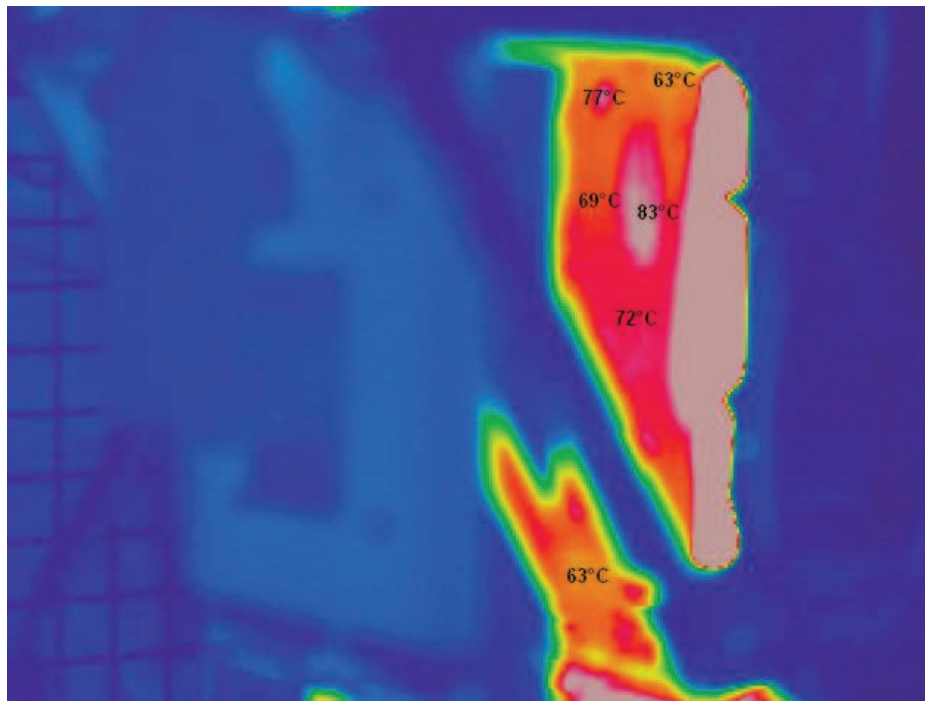


Figure 65 : Etude du gradient de température sur un film PS encré soumis à un rayonnement de chauffage infrarouge

Ces résultats ont une incidence importante sur la stratégie de modélisation de la déformation développée. En effet ces différences thermiques vont avoir une grande influence sur la capacité de déformation localisée des films. Les modèles appliqués devront être capables de prédire le comportement thermomécanique des films sur une grande gamme de températures. Ainsi une bonne fiabilité sur une large gamme de température du modèle est impérative même si cela s'effectue parfois au détriment d'une modélisation très fine pour une température donnée.

II. Rhéologie élongationnelle

1. Choix du dispositif expérimental

La fiabilité de la modélisation du comportement thermomécanique des films doit être éprouvée par comparaison avec des expériences. L'aspect thermique étant primordial dans ce projet, les expériences en déformations doivent donc être réalisées avec un parfait contrôle de la température en élongation. De plus, pour pouvoir comparer facilement le modèle à l'expérience, les déformations doivent être réalisées avec une vitesse de déformation constante. La rhéologie élongationnelle est un outil dont les caractéristiques conviennent parfaitement au cahier des charges décrit précédemment. Ce dispositif ne permet cependant que la réalisation d'élongation uni-axiale, alors que les déformations imposées industriellement sont généralement bi-axiales. Néanmoins les informations obtenues par des déformations dans diverses directions de sollicitations permettent une bonne approximation du comportement global du matériau. Il convient également de noter que la différence de vitesse de sollicitation entre les divers appareils de laboratoire (Machine de traction, Rhéologie, ...) et les procédés industriels (thermoformage, injection) est très importante.

2. Protocole expérimental

Le dispositif expérimental est un système EVF (Figure 66 et Figure 67) monté sur un rhéomètre en cisaillement ARES de la société TA Instruments. Les échantillons étaient découpés selon les deux directions du film (MD et TD) en bande de dimension $10 \times 25 \times e$ et collés sur les génératrices des tambours. La gamme de vitesses de déformation appliquée sur nos éprouvettes est comprise entre 0.1 et 10s^{-1} et la déformation des films s'effectue à l'état

caoutchoutique pour tous les films étudiés. La déformation appliquée est la déformation au sens d'Hencky :

$$\varepsilon = \varepsilon_H = \ln \frac{L_f}{L_0} \quad \text{Équation 119}$$

Où L_f est la longueur après déformation de l'éprouvette et L_0 la longueur initiale. Pour une vitesse de déformation constante $\dot{\varepsilon}$, la relation entre la section $A(t)$ de l'échantillon à l'instant t et la section initiale A_0 , en considérant que la déformation est homogène et qu'elle s'effectue à volume constant, s'écrit :

$$A(t) = A_0 \exp(-\dot{\varepsilon} t) \quad \text{Équation 120}$$

Ainsi la contrainte vraie est définie comme :

$$\sigma(t) = \frac{F(t) \exp(\dot{\varepsilon} t)}{A_0} \quad \text{Équation 121}$$

En régime d'écoulement transitoire, la viscosité élongationnelle correspond à la croissance de viscosité en cisaillement $\eta^+(t)$ à un facteur 3 près :

$$\mu_0(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\varepsilon}} = 3\eta^+(t) \quad \text{Équation 122}$$

$\mu_0(t)$ marque la limite de la viscosité linéaire en écoulement élongationnel. Elle est communément appelée viscosité Troutonienne

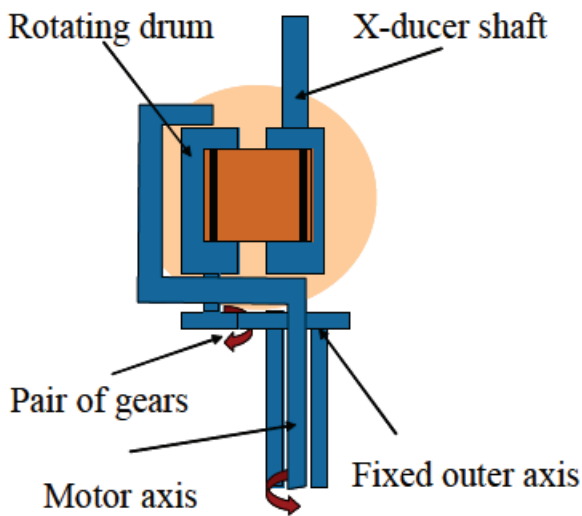


Figure 66 : Schéma du système EVF

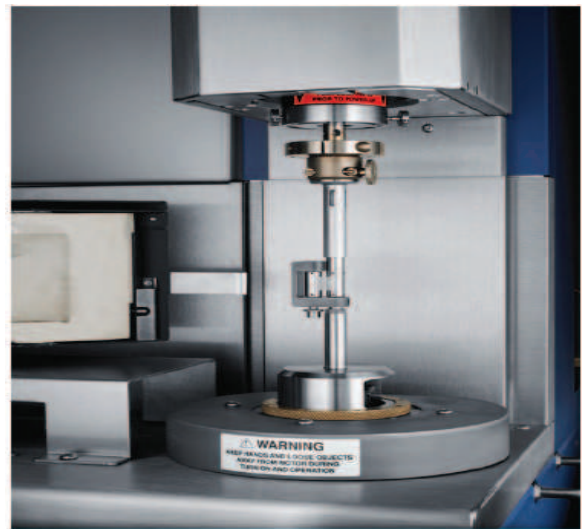
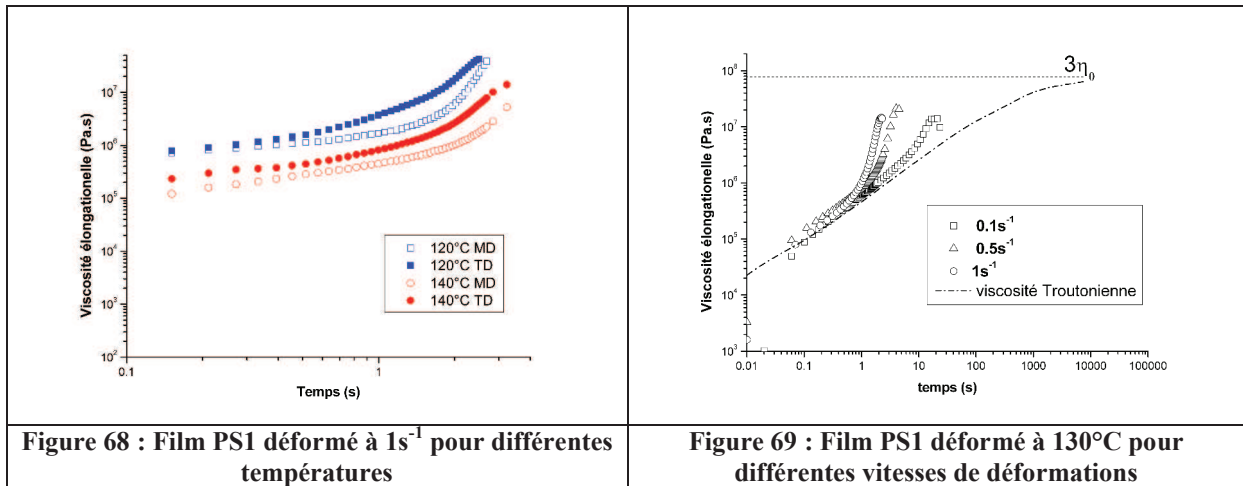


Figure 67 : Système EVF monté sur un rhéomètre Ares 4880

3. Résultats expérimentaux

Les expériences réalisées en rhéologie élongationnelle permettent à vitesse de déformation constante d'étudier l'influence de divers paramètres tels que la vitesse et la température de déformation et de la direction de sollicitation. Pour les deux films amorphes à disposition, le comportement mécanique isotrope observé en traction uni-axiale permet de n'étudier leur comportement que selon une seule direction, la direction machine ; le comportement dans la direction transverse étant identique. Les courbes obtenues peuvent être exprimées en termes de viscosité élongationnelle ou de contrainte, en fonction de la déformation.

3.1. Film PS1

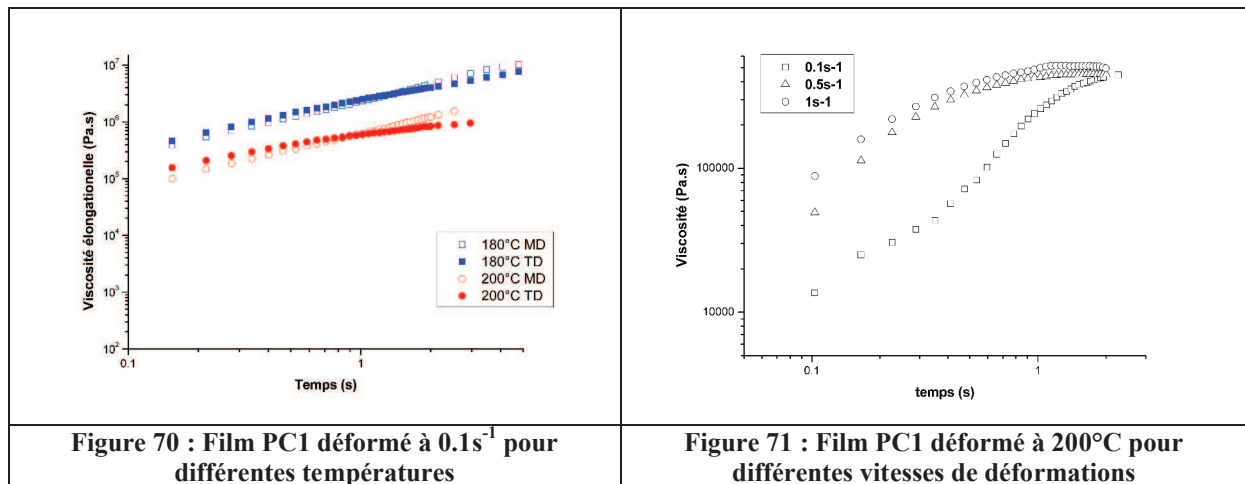


Nous pouvons constater l'influence importante de la température de déformation sur le comportement mécanique du film polymère (cf. Figure 68). En effet plus la température de déformation est importante et plus la valeur de la pente à l'origine des courbes est faible indiquant une diminution du module de Young du matériau avec la température. Outre ce paramètre, la contrainte (pour une déformation identique) diminue quand la température augmente contrairement à la déformation à rupture. Lors de l'augmentation de la température, les mouvements entre les chaînes macromoléculaires au sein du polymère sont favorisés expliquant l'évolution thermique des différents paramètres évoqués précédemment. Il convient également de noter le durcissement structural de ce film lorsqu'il est soumis à une déformation. Ce phénomène n'a pu être observé sur les courbes de traction obtenues à température ambiante du fait du caractère fragile du matériau lorsqu'il est sollicité très en dessous de sa température de transition vitreuse.

Les courbes de viscosité élongationnelle montrent une croissance modérée en suivant la viscosité Troutonienne puis une croissance plus marquée synonyme de durcissement structural sous contrainte. Lorsque la température augmente, le durcissement est de moins en moins marqué. Il convient de noter que le durcissement est d'autant plus rapide que la vitesse de déformation est élevée. Ceci se traduit également avec une diminution de la déformation à rupture quand la vitesse de sollicitation augmente.

Compte tenu de l'écart modéré entre les courbes expérimentales réalisées selon la direction machine et selon la direction transverse, et de la finesse de la modélisation souhaitée (On privilégiera une bonne prise en compte de l'effet de la température plutôt qu'une modélisation très fidèle à une température donnée), il conviendra de noter que seule la modélisation du comportement thermomécanique de ce film selon la direction machine sera réalisée.

3.2. Film PC1



A l'instar du film PS, le comportement mécanique du film polycarbonate est fortement influencé par le changement de la température de déformation (cf. Figure 70). En effet une augmentation de la température engendre une baisse conséquente de la pente à l'origine. Cependant, alors que les courbes de traction à température ambiante montrent l'apparition d'un durcissement structural sous contrainte (cf. Figure 46), les courbes élongationnelles en température semblent démontrer un comportement d'adoucissement lors de la déformation puisque la contrainte tend vers un palier. Ce comportement est illustré avec la courbe d'évolution de la viscosité élongationnelle à $200^{\circ}C$ en fonction du temps (cf. Figure 71). En effet contrairement au cas du film PS, les courbes obtenues pour différentes vitesses de déformation pour ce polymère tendent rapidement vers le plateau Troutonien sans hausse

significative de la viscosité. Il semble que le comportement thermomécanique de ce film soit moins sensible à une variation de la vitesse de déformation. Il convient néanmoins de nuancer ces résultats par rapport au temps de chauffe. En effet pour le film PS, la stabilisation en température dans le rhéomètre est beaucoup plus rapide du fait de sa faible épaisseur. Le temps de stabilisation thermique du film PC est beaucoup plus long (approximativement supérieur d'un facteur 3) afin d'éviter de déformer le film dans une configuration thermiquement non équilibrée (c'est à dire que le film présente un gradient de température en son sein lors de la sollicitation mécanique).

Remarque : La modélisation de ce film ne sera réalisée que selon la direction machine pour des raisons similaires à celles évoquées pour le film PS1.

III. Modélisation du comportement thermomécanique des films amorphes isotropes

1. Modèles utilisés en déformation uni-axiale

1.1. Modèle de Lodge

L'un des modèles utilisés pour prédire le comportement élongationnel des films amorphes soumis à une contrainte uni-axiale est le modèle de Lodge. Malgré la modélisation erronée d'un certain nombre de fonctions viscoélastiques, à cause des hypothèses sur lesquelles il est fondé, sa relative simplicité permet une première approximation du comportement thermomécanique des films. Il va également nous permettre de tester la sensibilité du modèle aux diverses conditions expérimentales (température, vitesse de sollicitation) ainsi qu'aux différents paramètres matériaux (spectre de temps de relaxation). L'expression de ce modèle en élongation uni-axiale à vitesse de déformation constante s'exprime :

$$\sigma(t) = \int_0^t m(s) \left[e^{2\dot{\varepsilon}s} - e^{-\dot{\varepsilon}s} \right] ds + G(t) \left[e^{2\dot{\varepsilon}t} - e^{-\dot{\varepsilon}t} \right] \quad \text{Équation 123}$$

Avec $\dot{\varepsilon}(t) = 0$ pour $t \leq 0$ et $\dot{\varepsilon}(t) = \dot{\varepsilon}$ pour $t > 0$.

Où $\sigma(t)$ est la première différence des contraintes normales, $m(s)$ est la fonction mémoire en viscoélasticité linéaire, $G(t)$ le module de relaxation et les termes entre crochets sont l'expression du tenseur de Finger pour une sollicitation élongationnelle uni-axiale.

L'insertion dans ce modèle d'une fonction d'amortissement inférieure à 1 conduit à des modèles type K-BKZ. La forme de cette fonction a largement été étudiée dans la littérature comme mentionné dans le chapitre 1 et diverses formes sigmoïdale ou exponentielle ont été développées. Cette dernière peut également être déterminée expérimentalement par des expériences en relaxations de contraintes en cisaillement [124, 125] et/ou en élongation.

1.2. Modèle MSF

Le cœur du modèle MSF, basé sur la théorie du tube de Doi-Edwards, est la fonction f^2 qui représente les contributions relatives des diverses chaînes macromoléculaires étirées. Voyatzis et al. [126] ont donné une expression pour cette fonction :

$$f^2 = \beta \exp(\langle \ln \|F.u\| / \beta \rangle) + (1 - \beta) \quad \text{Équation 124}$$

Le paramètre matériel β constitue une mesure inverse de la connectivité du réseau. Sa valeur varie entre $0 < \beta \leq 1$. Lorsque $\beta=1$, le modèle suit la dépendance en déformation de Graessley et reproduit le comportement de polymère à chaînes linéaires. La variation en déformation de ce modèle ressemble à la théorie classique de l'élasticité caoutchoutique pour une valeur de $\beta=0.5$ et peut être utilisée pour modéliser le comportement de longues chaînes polymères branchées. Enfin lorsque la valeur de β est largement supérieure à 1 ($f^2 \rightarrow 1$), le modèle reproduit approximativement le comportement du modèle de Doi-Edwards.

Dans le cadre général d'une déformation élongationnelle bi-axiale, qui donne une description simple de nombreux procédés de formage des polymères comme le soufflage de gaine, le tenseur des déformations s'écrit :

$$C_t^{-1}(t, t') = \begin{bmatrix} \lambda_r & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_r^m & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_r^{-(1+m)} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 125}$$

$\lambda_r = e^\varepsilon$ est le ratio de déformation relatif, et m est un paramètre caractérisant la géométrie d'écoulement et dont la valeur est de 1 pour une déformation bi-axiale et de -0.5 dans le cas d'une élongation uni-axiale. Ainsi les expériences réalisées en rhéologie élongationnelle seront modélisées en utilisant cette valeur du paramètre m . La différence des premières contraintes normales s'exprime alors pour une expérience en élongation uni-axiale comme :

$$\sigma = \int_{-\infty}^t m(t-t') f^2 S(t') dt' \quad \text{Équation 126}$$

Avec $m=-0.5$ et $\lambda_r = \exp(\dot{\varepsilon} \xi)$, f^2 étant calculé d'après l'équation 8 et avec :

$$\langle \ln \|F.u\| \rangle = \ln \lambda_r - 1 + \frac{\arctan(\sqrt{\lambda_r^3 - 1})}{\sqrt{\lambda_r^3 - 1}}. \quad \text{Équation 127}$$

Le calcul du tenseur des orientations $S(t')$ a été réalisé d'après les travaux de Currie [127]¹:

$$S(t') = \phi_1 C_t^{-1}(t') + \phi_2 C_t(t') \quad \text{Équation 128}$$

Le détail des termes composant l'équation précédente sont :

$$C_t(t') = \begin{bmatrix} e^{-2\dot{\varepsilon}(t-t')} & 0 & 0 \\ 0 & e^{\dot{\varepsilon}(t-t')} & 0 \\ 0 & 0 & e^{\dot{\varepsilon}(t-t')} \end{bmatrix}$$

Équation 129

$$C_t^{-1}(t') = \begin{bmatrix} e^{2\dot{\varepsilon}(t-t')} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\dot{\varepsilon}(t-t')} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\dot{\varepsilon}(t-t')} \end{bmatrix}$$

Équation 130

Pour $t' \leq 0$, $\dot{\varepsilon}(t) = 0$ et pour $t' > 0$, $\dot{\varepsilon}(t) = \dot{\varepsilon}$

$$\phi_1 = \frac{5}{J-1}$$

Équation 131

$$\phi_2 = \frac{-5(II+13/4)^{1/2}}{J-1}$$

Équation 132

Les expressions du terme J, du premier et du second invariant du tenseur de Finger en élongation uni-axiale sont :

$$J = I + 2[II + 13/4]^{1/2} \quad \text{Équation 133}$$

$$I = e^{2\dot{\varepsilon}(t-t')} + 2e^{\dot{\varepsilon}(t-t')} \text{ et } II = 2e^{\dot{\varepsilon}(t-t')} + e^{-2\dot{\varepsilon}(t-t')} \quad \text{Équation 134}$$

Cette approche est celle utilisée par Yu et *al.* pour modéliser le comportement de films polymères placés dans une géométrie type SER ou EVF en rhéologie elongationnelle [128].

¹ Dans la publication de Voyatzis, une erreur dans l'expression du tenseur des orientations de Doi-Edwards conduit à une sous-estimation de la contrainte d'un facteur 5. De plus l'expression de la fonction mémoire, ne comporte pas de terme correspondant aux modules de relaxation.

2. Détermination du spectre des temps de relaxation : Méthode de Laun

Les paramètres matériaux ajustables des modèles de Lodge et MSF correspondent aux spectres des temps de relaxation λ_i et aux modules associés G_i . Diverses méthodes de détermination ont été largement discutées dans la littérature à partir des courbes maîtresses réalisées en cisaillement.

Pour notre étude, les temps de relaxation seront fixes (en nombre et en valeurs) ; seules les contributions des modules associés seront ajustées sur la courbe maîtresse en suivant la méthode proposée par Laun [129] dans laquelle on minimise l'expression suivante:

$$\sum_{\text{nombre d'expériences}} \left\{ \left[\frac{G'_{cal}}{G'_{exp}} - 1 \right]^2 - \left[\frac{G''_{cal}}{G''_{exp}} - 1 \right]^2 \right\} \quad \text{Équation 135}$$

En considérant les expressions de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ comme définies dans le chapitre 2 (Equations 104 et 105).

Remarque : L'ajustement au sens des moindres carrés pourrait s'effectuer sur les deux types de paramètres matériaux G_i et λ_i , mais dans ce cas, la convergence du calcul est plus difficile, et cela n'apporte pas d'amélioration notable des résultats.

3. Modélisation du comportement du film PS1

A partir de la courbe maîtresse obtenue en rhéologie en cisaillement couplée ou non avec les manipulations réalisées en DMA, Il est possible de modéliser le comportement viscoélastique linéaire des films polymères amorphes déformés au dessus de leur température de transition vitreuse. Les paramètres matériaux nécessaires à la modélisation sont déterminés au travers du spectre des temps de relaxation

3.1. Spectre des temps de relaxation

Classiquement, un spectre discret de temps de relaxation est déterminé à partir de la courbe maîtresse obtenue en cisaillement dynamique à l'état fondu. Le nombre de temps de relaxation est fixé arbitrairement, Ils sont répartis régulièrement sur la gamme de fréquence de la courbe maîtresse (en échelle logarithmique). Les modules de relaxation sont, comme décrit

précédemment, déterminés par la méthode de Laun. Ce spectre comporte donc des temps longs provenant de la zone d'écoulement et dont la valeur est de l'ordre de celui du temps de reptation et des temps intermédiaires provenant du plateau caoutchoutique.

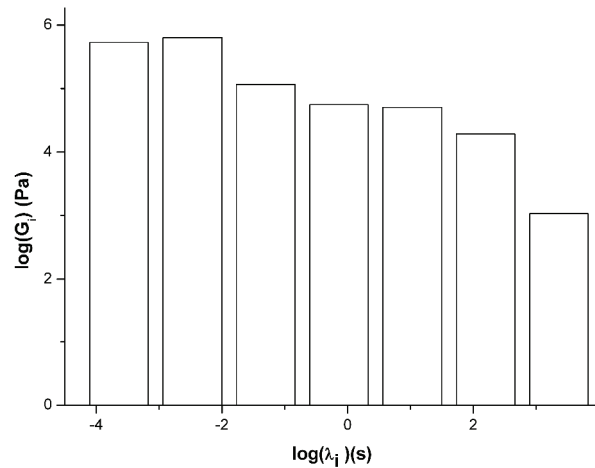


Figure 72: Spectre discret des temps de relaxation calculé à partir de la courbe maîtresse obtenue pour le film PS1 à 130°C en rhéologie en cisaillement dynamique en voie fondue

Pour ce polymère, un nombre de sept temps de relaxation convient pour couvrir la gamme de fréquence de la courbe maîtresse. Le spectre discret des temps de relaxation peut être représenté sous la forme d'un histogramme qui en échelle logarithmique fait apparaître les valeurs des modules de relaxation correspondant aux sept temps de relaxation fixés.

Les modules G' et G'' sont calculés selon les équations 104 et 105 et il est possible de reconstruire la zone terminale et le plateau caoutchoutique de la courbe maîtresse sur laquelle a été déterminée le spectre (cf. courbes pointillés rouge et bleu sur la Figure 73).

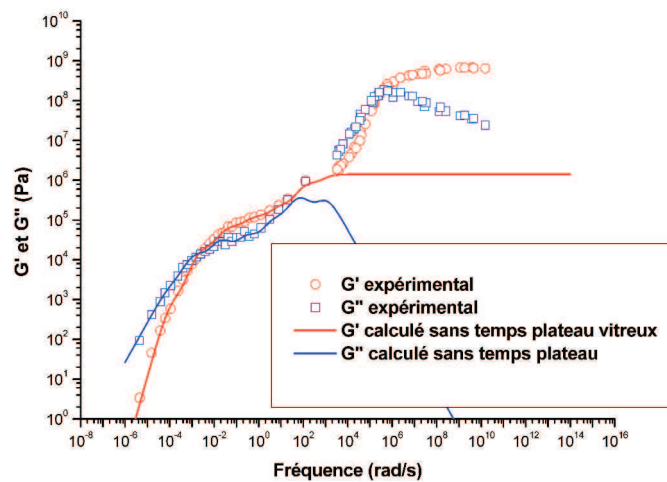


Figure 73 : Courbe maîtresse à 130°C pour le film PS1. Application des équations de Maxwell au spectre de temps de relaxation obtenus pour le film PS1.

Sur la Figure 73, on constate une bonne superposition entre la courbe maîtresse expérimentale et la courbe calculée dans la zone d'écoulement. En couplant ces informations matériaux avec les paramètres de la loi WLF pour ce polymère, il est donc possible de modéliser le comportement viscoélastique linéaire du film pour différentes températures à condition qu'elles restent supérieures à la température de transition vitreuse.

3.2. Sensibilité du modèle de Lodge

Compte tenu de la variation importante des conditions de déformations (température d'injection et du moule pour le surmoulage, température et temps de chauffe en thermoformage, vitesses de déformation...) des films dans les processus industriels, il est nécessaire d'étudier la sensibilité du modèle envers les deux paramètres cruciaux que représentent la température et la vitesse de sollicitation.

3.2.1. Influence de la température de déformation

Au vu du fort gradient de température en surface d'un film polymère encre, il est primordial de tester la sensibilité des modèles vis à vis de ce paramètre. En prenant tout d'abord le modèle de Lodge comme modèle de base, il convient de comparer le comportement thermomécanique fourni par les courbes expérimentales en rhéologie élongationnelle avec les prédictions du modèle à une vitesse de déformation donnée pour différentes températures. Les paramètres matériaux utilisés dans un premier temps sont contenus dans le spectre des temps

de relaxation (cf. Figure 72) provenant de la zone d'écoulement et du plateau caoutchoutique de la courbe maîtresse (traits rouge et bleu de la Figure 73) du film PS1.

La gamme de température choisie s'étend de la température de transition vitreuse du matériau (100°C) jusqu'à 140°C. La détermination de cette zone thermique de déformation est dictée par les paramètres physique du modèle (le modèle n'est valide que dans le cadre des polymères à l'état liquide) et par les contraintes expérimentales. En effet pour des températures de déformation supérieures, le film tend à s'écouler sous son propre poids. Cette limitation est liée au système d'élongation EVF utilisé, ce phénomène n'est pas compensé comme dans le cas des rhéomètres élongationnels de type RME par un flux de gaz pulsé. De plus cette gamme de température correspond à celle utilisée dans les procédés de déformation industriels des films polystyrènes.

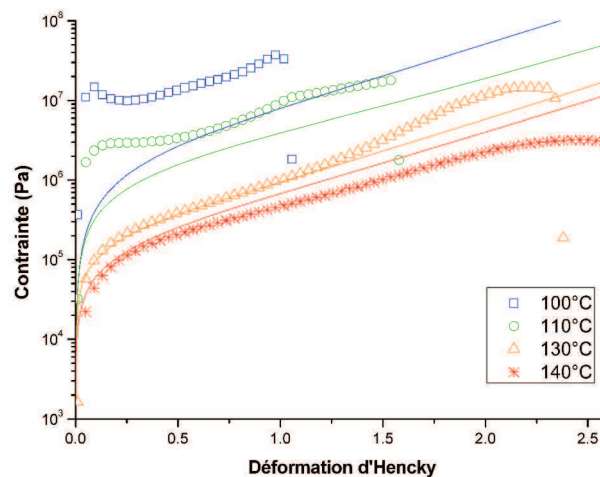


Figure 74 : Comparaison entre le modèle de Lodge (traits continus) avec le spectre à 7 temps de relaxation avec les courbes expérimentales obtenues par rhéologie élongationnelle (symbole). La vitesse de déformation est de $1s^{-1}$.

L'accord entre les prédictions du modèle de Lodge et les courbes expérimentales varie fortement avec la température de déformation. En effet, les résultats obtenus indiquent que pour les températures de déformation les plus élevées (140°C et 130°C), le modèle prédit convenablement le comportement thermomécanique du film déformé uni-axialement. Comme expliqué précédemment, le modèle tend à surestimer, la contrainte pour des températures de déformation supérieures à 130°C.

En revanche pour des températures plus faibles, les prévisions du modèle sont bien en deçà des courbes expérimentales. Ce résultat peut paraître surprenant du fait des hypothèses intrinsèques au modèle qui conduisent en général à une surestimation de la contrainte. L'écart

entre les courbes expérimentales et la modélisation s'accroît dès lors que la température de déformation est proche de la température de transition vitreuse. Pour expliquer ce désaccord, on pourrait mettre en cause la méthode de détermination du spectre de relaxation. En effet par la méthode de Laun, seules les contributions en module sont ajustées à partir de la courbe maîtresse obtenue en cisaillement en fixant le nombre et la valeur des temps de relaxation de manière arbitraire. Cependant, nous avons tenté d'améliorer les résultats en ajustant aussi les temps de relaxation (en ne fixant que le nombre de temps de relaxation). Cela n'a pas conduit à une amélioration notable. Dès lors que le film est déformé à une température proche de la température de transition vitreuse, c'est à dire avec un mouvement de la chaîne complète très restreint, le spectre ajusté sur la courbe expérimentale $G^*(\omega)$ obtenu en fondu, sans prendre en compte la relaxation associée à la transition vitreuse ne convient plus.

Ainsi, la méthodologie classiquement rencontrée dans la littérature est fortement limitée dans le cadre des polymères amorphes déformés pour des températures proches de la température de transition vitreuse. Dans cette zone de température une variation de quelques degrés, engendre une modification significative du comportement mécanique du film.

En général dans la littérature, la modélisation du comportement des polymères amorphes comme le polystyrène par des équations type K-BKZ en déformation élongationnelle plane, uni ou bi-axiale est décrite pour des températures nettement supérieures à la température de transition vitreuse [130] contrairement à certaines modélisations du comportement de PET amorphes par des modèles hyperélastiques [131]. Cette remarque peut être étendue aux polymères semi-cristallins [132-134] et aux sollicitations en cisaillement.

Dans notre étude, bien que les modèles utilisés (K-BKZ ou MSF) aient été initialement développés pour décrire le comportement de matériaux fondus, en considérant des mouvements moléculaires mettant en jeu la chaîne complète (reptation), nous les utiliserons en élargissant le spectre de relaxation aux temps courts typiques de mouvements moléculaires à plus petites échelles. Du point de vue théorique, ces temps sont décrits par le modèle de Rouse en considérant la rétractation rapide de la chaîne à l'intérieur même du tube. Cette approche est analogue à celle utilisée pour le développement du modèle de RoliePoly [83, 135] qui permet la modélisation du comportement des polymères amorphes déformés à des températures proches de la température de transition vitreuse avec plus ou moins de succès.

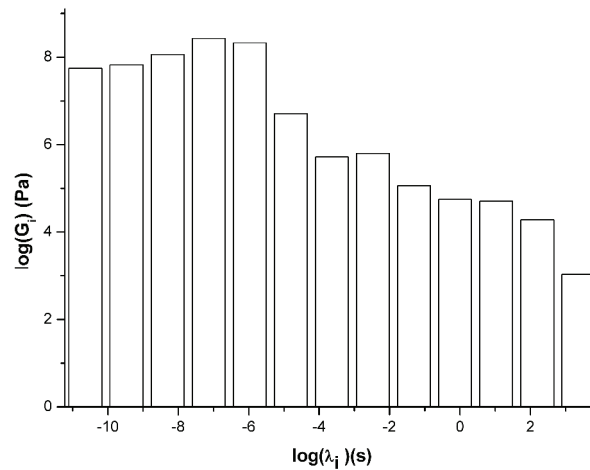


Figure 75 : Spectre discret des temps de relaxation obtenu à partir de la courbe maîtresse réalisée à 130°C en couplant les manipulations en rhéologie dynamique en cisaillement et en DMA pour le film PS1

Ainsi nous allons étudier l'influence des temps de relaxation provenant de la relaxation et du plateau vitreux sur le comportement thermomécanique de ce film déformé uni-axialement. Ces temps sont déterminés, toujours d'après la méthode de Laun utilisée précédemment mais à partir de la courbe maîtresse complète obtenue conjointement par des expériences réalisées en DMA et en rhéologie dynamique en cisaillement. Le spectre ainsi obtenu comporte 13 temps de relaxation (cf. Figure 75), sept décrivant le comportement dans la zone d'écoulement et le plateau caoutchoutique et 6 décrivant le comportement dans la zone de transition vitreuse et sur le plateau vitreux. La Figure 76 montre la bonne description du module complexe pour un tel spectre sur toute la gamme de fréquence.

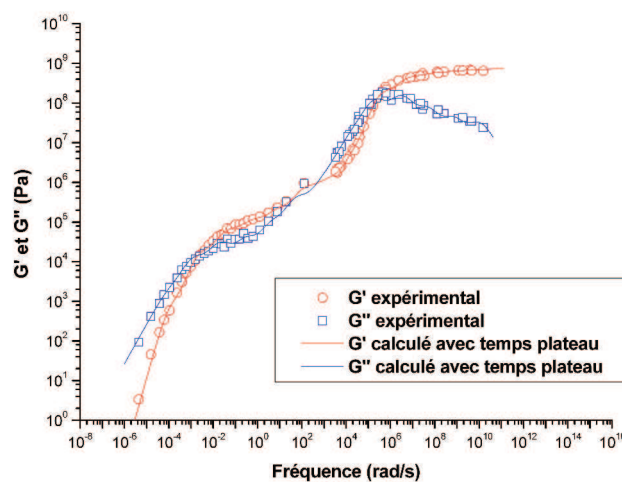


Figure 76 : Courbe maîtresse à 130°C pour le film PS1. Applications des équations de Maxwell au spectre des temps de relaxation obtenus pour la courbe maîtresse complète

Les résultats obtenus démontrent une amélioration significative de la modélisation du comportement élongationnel pour des températures de 100°C et 110°C, c'est à dire proches de la température de transition vitreuse. En revanche pour des températures de déformation uniaxiales plus élevées (130°C et 140°C), l'utilisation de temps de relaxation provenant du plateau vitreux n'a que très peu d'influence sur le modèle (cf. Figure 77) puisque les courbes en pointillés (modèle de Lodge à 7 temps de relaxation) et les courbes en traits pleins (modèle de Lodge avec un spectre à 13 temps de relaxation) sont pratiquement superposées.

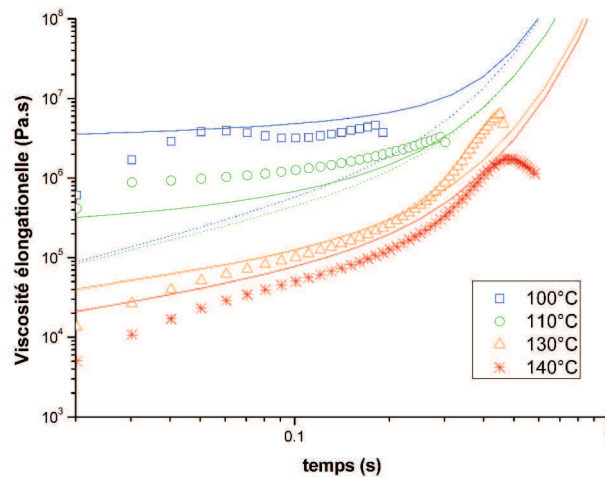


Figure 77 : film PS1 : Comparaison entre le modèle de Lodge en tenant compte ou non des temps de relaxation provenant du plateau vitreux. Symboles : expériences ; en traits pleins : Lodge avec 13 temps ; en pointillés : Lodge avec 7 temps. Vitesse de déformation : 5s⁻¹

Il convient également de constater que l'influence de ces temps de relaxation courts est très importante, pour des températures proches de la T_g, principalement aux faibles déformations. En conclusion, cette méthodologie permet une modélisation convenable du comportement thermomécanique du film PS pour une gamme de température très large.

On peut rajouter qu'étant donnée la comparaison entre l'expérience et le modèle de Lodge obtenue ici, il serait vain de chercher à affiner le modèle, par exemple en introduisant une fonction d'amortissement comme dans les modèles de type K-BKZ. En effet, cette fonction d'amortissement n'est justifiée et ne peut être déterminée que lorsque la contrainte prédite par le modèle de Lodge est largement supérieure à la contrainte expérimentale ; ce qui n'est pas le cas ici (elle est même parfois légèrement inférieure, ce qui n'est théoriquement pas possible).

3.2.2. Influence de la vitesse d'élongation

Outre la température, la vitesse de déformation est un paramètre clé du procédé de mise en œuvre du projet. Ainsi l'étude de l'influence de ce paramètre a été réalisée sur le film PS1 pour différentes températures. Les résultats obtenus (cf. Figure 78) démontrent que le modèle de Lodge permet de suivre l'évolution du comportement thermomécanique d'un film amorphe à différentes vitesses de déformation. Ce résultat est reproductible quelle que soit la température à laquelle est effectuée la sollicitation (à condition d'être à l'état liquide afin d'être dans les conditions thermiques d'utilisation du modèle de Lodge).

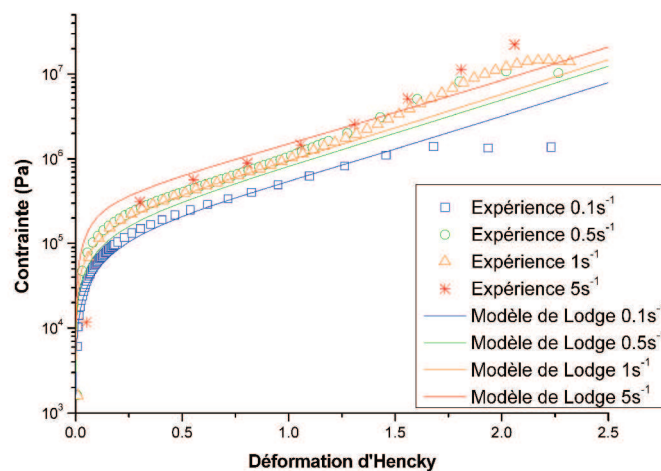


Figure 78 : Modélisation du comportement thermomécanique du film PS1 à 130°C pour différentes vitesses de déformation avec le modèle de Lodge.

Il convient cependant de relativiser ces résultats en vue de la modélisation de la déformation de ces films avec des procédés industriels. En effet les vitesses de déformation sont très nettement plus élevées dans des procédés de surmoulage ou de thermoformage (10^3 à 10^4 s^{-1}). Cependant, la comparaison entre les prédictions du modèle de Lodge et les courbes expérimentales en élongation uni-axiale donne un bon aperçu des possibilités et des limites du modèle.

3.3. Sensibilité du modèle MSF

Au vu des résultats obtenus avec le modèle de Lodge, pour le film PS1, il n'apparaît pas vraiment judicieux de chercher à utiliser un modèle plus sophistiqué. Cependant, l'étude du modèle MSF est très intéressante car ce modèle, basé sur la théorie de Doi-Edwards et le concept de reptation, est physiquement plus pertinent. La sensibilité du modèle aux différents

paramètres (température, vitesse de sollicitation) a donc été étudiée de manière analogue au modèle de Lodge et les résultats obtenus sont similaires. Cependant le modèle MSF fait intervenir dans la fonction f^2 , le paramètre β caractérisant le squelette de la chaîne polymère. Ainsi en fonction de la valeur de β , différentes formes de chaînes polymères (branché, linéaire...) peuvent être modélisées.

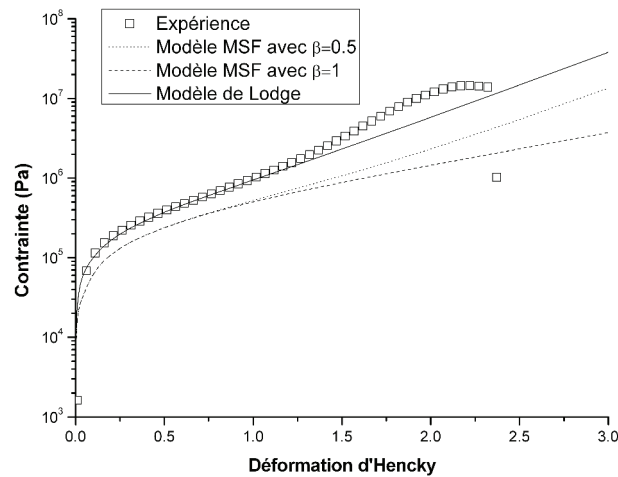


Figure 79 : Comparaison entre une courbe expérimentale obtenue pour un film PS déformé à 130°C pour une vitesse de déformation $1s^{-1}$ et les modèles MSF et de Lodge.

Les courbes du modèle MSF sont légèrement inférieures à celles prédites par le modèle de Lodge pour les deux valeurs du paramètre β . Lorsque la valeur de ce dernier tend vers l'unité, la chaîne du polymère est considérée comme linéaire. En revanche lorsque β tend vers 0.5, le modèle MSF est censé tendre vers le modèle du liquide caoutchoutique. Cependant en comparant les prédictions du modèle MSF pour $\beta=0.5$ et le modèle de Lodge, il apparaît un certain écart entre les deux modélisations. Cette observation s'explique aisément en se référant aux tenseurs de Doi-Edwards (MSF) et de Finger (Lodge) qui sont différents.

Les évolutions principales de ce modèle ont été principalement concentrées sur la fonction f^2 et le tenseur des orientations $S(t)$ [136]. Elles ont permis la modélisation de divers phénomènes comme le durcissement structural sous contrainte de polystyrène déformé uniaxialement à l'état fondu [137] ou bien de déterminer, entre autres, l'influence de l'architecture de la chaîne macromoléculaire (branchements) [138, 139] ou de la distribution des masses molaires pour du polystyrène seul [140, 141] ou en mélange [142]. Cependant tous ces exemples de modélisation sont réalisés pour des températures beaucoup plus

importantes que la température de transition vitreuse (130°C dans le cas des polystyrènes étudiés).

4. Modélisation du comportement du film PC1

4.1. Sensibilité du modèle de Lodge

Il est nécessaire de tester la fiabilité de la méthode de modélisation mise en place pour le film PS1 avec un autre film amorphe. Ainsi la sensibilité du modèle de Lodge a été éprouvée pour différentes températures et différentes vitesses de sollicitation sur le film PC1. Les résultats obtenus sont analogues à ceux du film PS1 ; pour des températures proches de la température de transition vitreuse, la fiabilité du modèle est améliorée en considérant des temps de relaxation courts provenant du plateau vitreux. En revanche pour des températures plus élevées, l'influence des temps de type Rouse devient également négligeable. A l'instar de la modélisation du film PS1, le modèle de Lodge permet de prendre en compte l'effet de température et de la vitesse de déformation pour ce film. Ainsi la méthodologie de caractérisation des matériaux amorphes en vue de la modélisation de leur comportement thermomécanique peut être validée.

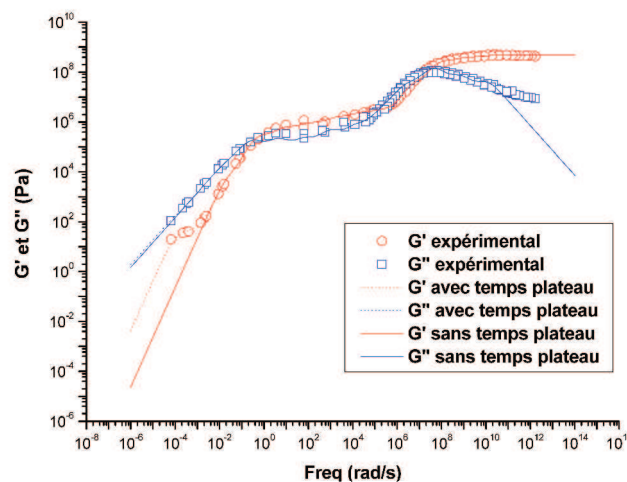


Figure 80 : Courbe maîtresse à 180°C pour le film PC1. Application des équations de Maxwell aux différents spectres de temps de relaxation obtenus pour le film PC1.

Cependant la courbe maîtresse du film PC1 fait apparaître une singularité absente dans le cas du film PS1. En effet un sous-plateau, attribué à une trainée de hautes masses molaires sur la courbe de G' , apparaît aux basses fréquences. La prise en compte ou non de ce plateau pour le calcul du spectre de relaxation est susceptible d'influencer la prédiction du modèle et nous allons tester par la suite cette influence. Ainsi à partir de la courbe maîtresse obtenue par

cisaillement dynamique et par DMA (cf. Figure 80), deux spectres de temps de relaxation ont été calculés. Le premier spectre comporte douze temps de relaxation (cf. Figure 81). Ce spectre ne prend pas en compte la trainée de hautes masses molaires comme le démontre la superposition entre les courbes calculées (En traits pleins obtenues par application des équations de Maxwell) et la courbe maîtresse expérimentale. Le deuxième spectre calculé comporte treize temps (cf. Figure 82). Le treizième temps est situé dans la gamme de fréquence correspondant au sous-plateau en G' (courbes en pointillés sur la Figure 80).

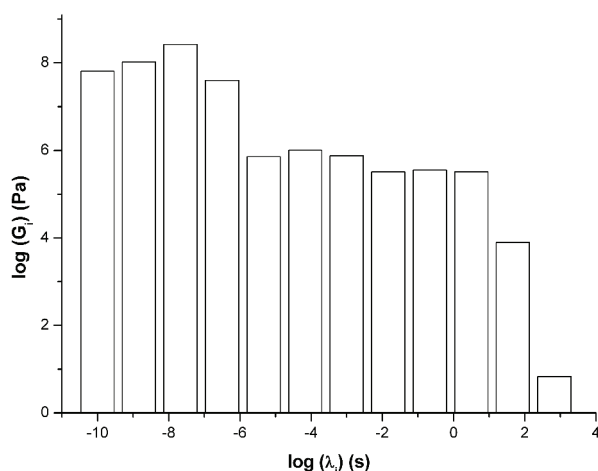


Figure 81 : Spectre discret des temps de relaxation obtenu à partir de la courbe maîtresse réalisée à 180°C en couplant les manipulations en rhéologie dynamique en cisaillement et en DMA pour le film PC1. La trainée de haute masse n'est pas prise en compte.

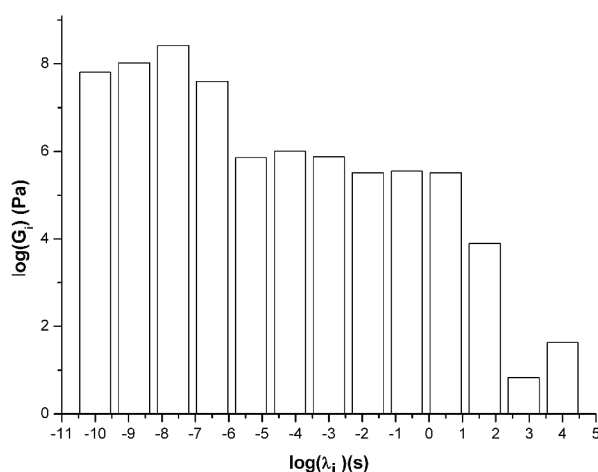


Figure 82 : Spectre discret des temps de relaxation obtenu à partir de la courbe maîtresse réalisée à 180°C en couplant les manipulations en rhéologie dynamique en cisaillement et en DMA pour le film PC1. La trainée de haute masse est prise en compte

Pour ces deux films amorphes, il a été démontré que les temps courts provenant du plateau vitreux influent fortement sur les résultats de la modélisation dès lors que la déformation s'effectue à des températures proches de la température de transition vitreuse. Il convient en revanche d'étudier l'impact de ce temps long sur le résultat de la modélisation et d'identifier les gammes de températures et de vitesses de déformation dans lesquelles ce temps a une influence.

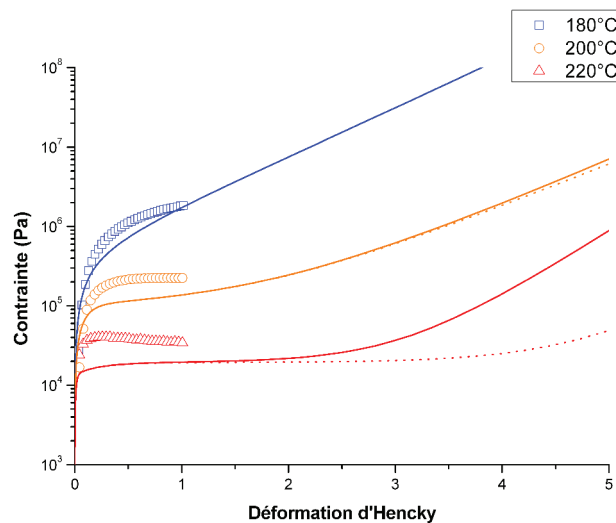


Figure 83 : Evolution du modèle de Lodge pour le film PC1 déformé à $0.5s^{-1}$ pour différentes températures. Les courbes expérimentales sont représentées par des symboles, le modèle de Lodge avec le spectre 12 temps en pointillé et le modèle de Lodge avec le spectre 13 temps en trait plein.

La comparaison entre les courbes expérimentales pour le film PC1 et les prédictions du modèle de Lodge de la Figure 83, indique que le temps de relaxation provenant de la trainée de hautes masses molaires n'influe que très faiblement le résultat dans la gamme de déformation du film (c'est à dire jusqu'à sa rupture). Cependant en s'intéressant à des gammes de déformation plus importantes, il apparaît très clairement une différence, à des températures de déformation élevées, entre les prédictions du modèle de Lodge en considérant ou non la trainée de masses molaires dans le spectre de temps de relaxation. Si les temps de relaxation courts provenant du plateau vitreux influent sur le résultat de la modélisation pour des températures de déformation faibles (proches de la température de transition vitreuse), les temps longs jouent un rôle à plus fortes températures (la différence entre les deux modélisations est conséquente pour des températures de 220°C). En effet, les temps de reptation ont plus de poids que les temps de Rouse pour des températures nettement plus élevées que la température de transition vitreuse.

4.2. Sensibilité du modèle MSF

La sensibilité du modèle MSF a été éprouvée à l'instar du modèle de Lodge pour le film PC1 pour différentes températures et différentes vitesses de sollicitation. Bien que le modèle prédise des contraintes inférieures à celles du modèle de Lodge, la modélisation est améliorée en prenant en compte les temps courts provenant du plateau vitreux pour des déformations effectuées à des températures proches de T_g . La chaîne de caractérisation mise en place peut également être validée pour ce polymère.

Cependant, il convient d'étudier l'influence du paramètre β caractéristique du squelette de la chaîne macromoléculaire. Comme pour le film PS1, le modèle MSF a été comparé pour deux valeurs de ce paramètre ($\beta=0.5$: le modèle tend vers le modèle du liquide caoutchoutique ; $\beta=1$: le modèle tend vers le modèle de Graessley typique du comportement d'un matériau à chaînes linéaires).

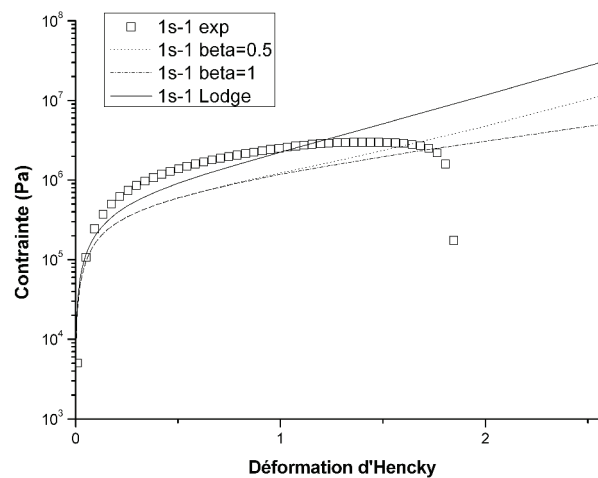


Figure 84 : Comparaison entre le modèle de Lodge et le modèle MSF pour le film PC1 déformé à une vitesse de $1s^{-1}$ et une température de $180^{\circ}C$.

Les résultats obtenus pour le modèle MSF sont plus éloignés que ceux obtenus pour le modèle de Lodge même lorsque $\beta=0.5$. En revanche, l'écart entre les modélisations avec le modèle MSF pour les deux valeurs du paramètre β est relativement faible.

IV. Modélisation de l'anisotropie des films amorphes

Les films modélisés précédemment sont tous des films commerciaux et destinés à des applications de décoration. Leur comportement thermomécanique est isotrope. Cependant, étant bi-étirés, ils présentent généralement une orientation moléculaire dans le plan du film qui peut donner lieu à un certain retrait et/ou à une contrainte initiale non nulle lorsque le matériau franchit la transition vitreuse. Cela se traduit par exemple, par une sous-estimation de la contrainte par le modèle de Lodge. L'étude de l'effet de cette pré-orientation n'est pas simple. Pour l'aborder, nous avons fait réaliser des films mono-étirés de manière à ce que l'orientation moléculaire initiale soit principalement dans une direction (MD) et non pas dans le plan du film. Cette orientation macromoléculaire sera assimilée à une pré-déformation équivalente subie par le film lors de sa fabrication.

Puisqu'il s'agit d'étudier l'effet de cette pré-orientation moléculaire sur le comportement rhéologique élongationnel, les expériences sont effectuées à une température relativement faible pour ne pas laisser au matériau le temps de relaxer pendant la mise en place de l'échantillon avant de démarrer la mesure

Ainsi, les essais thermomécaniques en rhéologie élongationnelle sont réalisés à 90°C (juste au dessus de T_g , donc les modèles présentés dans le chapitre 1 pour les matériaux amorphes sont applicables). Il convient également de noter que pour des températures de déformation plus élevées, la forte orientation moléculaire au sein du film mono-étiré engendre la rupture du film avant même le début de l'expérience du fait de retraits très importants.

1. Comportement mécanique en rhéologie élongationnelle

Les courbes de traction réalisées à température ambiante ont démontrées que le comportement thermomécanique du film non étiré (nappe) est isotrope contrairement au cas du film mono-étiré. Pour ce qui est des expériences de rhéologie élongationnelle, il convient tout d'abord de vérifier pour une température de déformation de 90°C, que la relaxation des chaînes macromoléculaires n'est pas effective (perte de l'anisotropie de comportement mécanique).

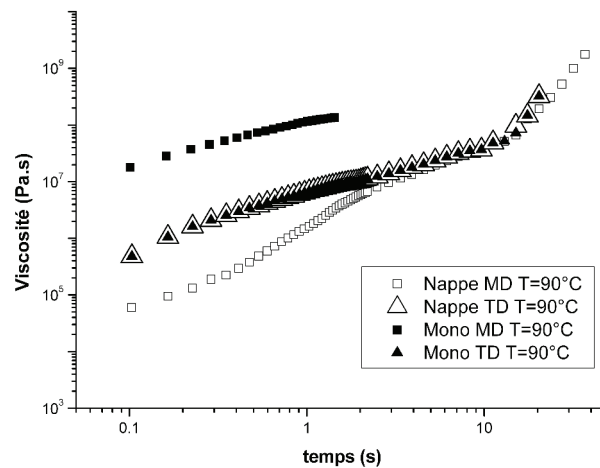


Figure 85 : Comportement thermomécanique du film PET2 déformé à 90°C.
Vitesse de déformation : 0.1s⁻¹.

Nous pouvons constater la forte anisotropie à 90°C pour le film PET2 mono-étiré comparé au film PET2 Nappe (cf. Figure 85). A cette température de déformation, l'orientation moléculaire générée par l'étirage dans la direction machine n'est pas relaxée avant l'expérience, ce qui se traduit par une différence en viscosité de deux décades entre les deux directions de sollicitation et une déformation à rupture beaucoup plus faible dans la direction machine. Il est intéressant de noter que le comportement mécanique du film mono-étiré déformé dans la direction transverse est analogue à celui du film PET2 nappe du moins pour les fortes déformations. De plus, le film PET2 nappe et le film mono-étiré déformé dans la direction transverse présentent un fort durcissement structural sous contrainte.

2. Modélisation du comportement thermomécanique

A partir de la courbe maîtresse complète et de la détermination du spectre discret des temps de relaxation (cf. Figure 86), nous pouvons modéliser le comportement thermomécanique du film PET2 avec le modèle de Lodge.

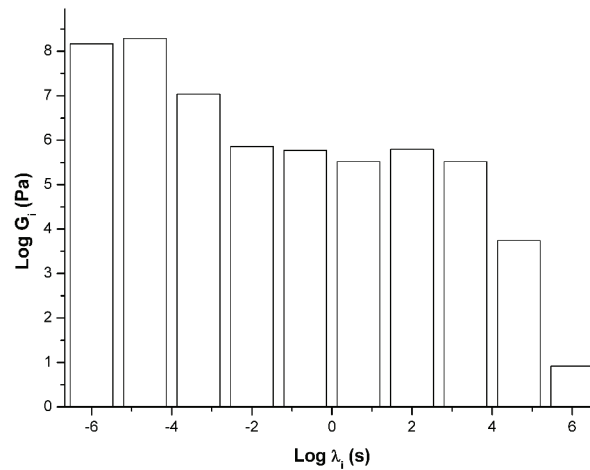


Figure 86 : Spectre des temps de relaxation pour le film PET2 à 90°C

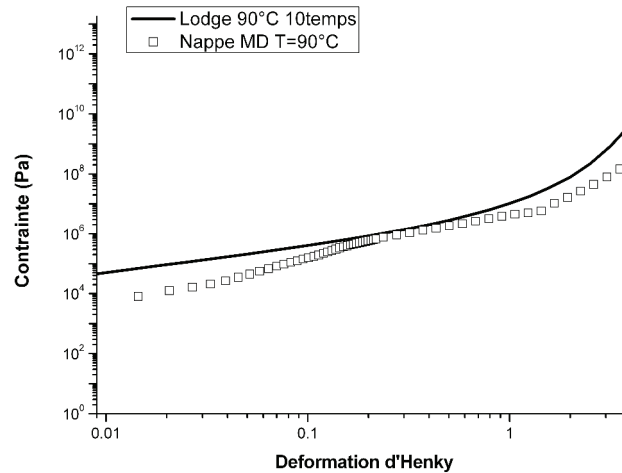


Figure 87 : Comparaison entre le modèle de Lodge et la courbe expérimentale à 90°C pour le film PET2 nappe MD. Vitesse de déformation : 0.1s⁻¹.

Nous pouvons constater que la modélisation du film PET2 nappe avec le modèle de Lodge est en accord avec les résultats expérimentaux en rhéologie élongationnelle (cf. Figure 87). Pour ce matériau, les chaînes polymères ne sont pas étirées et peuvent être considérées à l'état d'équilibre, c'est pourquoi le modèle de Lodge décrit correctement le comportement malgré une légère surestimation de la contrainte.

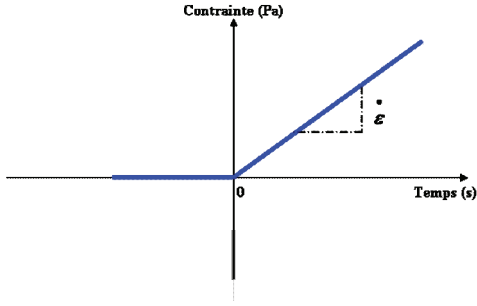
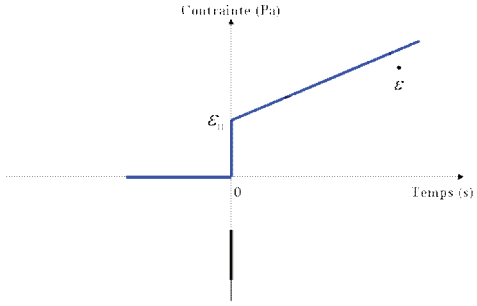
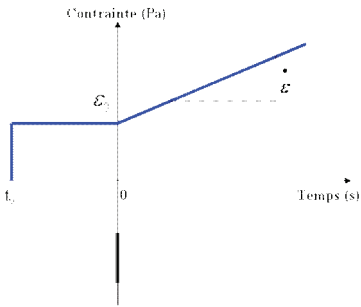
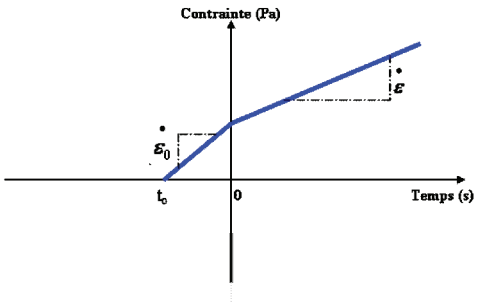
	
$t' < 0 : \varepsilon = \dot{\varepsilon} t$ $t' > 0 : \varepsilon = \dot{\varepsilon} (t - t')$	$t' < 0 : \varepsilon = \dot{\varepsilon} t + \varepsilon_0$ $t' > 0 : \varepsilon = \dot{\varepsilon} (t - t')$
<p>a) Modèle de Lodge « classique »</p>	<p>b) Modèle de Lodge avec saut de déformation initial</p>
	
$t' < t_0 : \varepsilon = \dot{\varepsilon} t + \varepsilon_0$ $t_0 < t' < 0 : \varepsilon = \dot{\varepsilon} t$ $t' > 0 : \varepsilon = \dot{\varepsilon} (t - t')$	$t' < t_0 : \varepsilon = \dot{\varepsilon}_0 (-t_0) + \dot{\varepsilon} t$ $t_0 < t' < 0 : \varepsilon = \dot{\varepsilon}_0 (-t') + \dot{\varepsilon} t$ $t' > 0 : \varepsilon = \dot{\varepsilon} (t - t')$
<p>c) Modèle de Lodge avec saut de déformation décalé dans le temps</p>	<p>d) Modèle de Lodge avec une pré-déformation à vitesse constante</p>

Figure 88 : Modèle de Lodge en considérant une pré-déformation avant le début de l'expérience

En revanche pour le film PET2 mono-étiré déformé dans la direction machine, le modèle de Lodge « classique » (cf.

Figure 88 cas a)) sous-estime très fortement la contrainte expérimentale. En effet de par son procédé de fabrication, le matériau présente une importante orientation moléculaire liée à l'étirage du film. Ainsi à l'instant $t'=0$ pour lequel démarre l'expérience en rhéologie élongationnelle, le film a déjà subi une première déformation dans la direction machine.

Une hypothèse pouvant permettre de mieux prendre en compte ce passé thermomécanique, est de ne plus considérer l'approche classique mais d'intégrer dans le modèle une pré-déformation équivalente ε_0 , en considérant la déformation au sens d'Hencky (cf. équation ci dessous) dans la direction machine.

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\varepsilon_0}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-\varepsilon_0}{2} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 136}$$

Il existe une multitude de possibilités de considérer cette pré-déformation dans la direction machine (cf. Figure 88) à l'instant $t=0$. Les cas b, c et d ayant donnés des résultats similaires, par la suite nous développerons particulièrement le cas d. Cette configuration se rapproche le plus de ce qui est réellement appliqué au film lors de la phase de mono-étirage comparé aux sauts de déformations envisagés dans les cas b) et c).

En revanche lorsque l'expérience en rhéologie élongationnelle est réalisée suivant la direction transverse ; il est nécessaire de réécrire le tenseur des déformations d'Hencky dans la direction transverse:

$$\begin{bmatrix} \frac{-\varepsilon_0}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-\varepsilon_0}{2} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 137}$$

En prenant en compte les tenseurs des déformations énoncés précédemment suivant les deux directions de sollicitations et en l'appliquant au modèle de Lodge, nous pouvons modéliser le comportement thermomécanique du film PET mono-étiré selon la direction machine mais également selon la direction transverse. De façon plus explicite, le tenseur de Finger pour une mesure élongationnelle dans la direction machine serait pour :

$$\Rightarrow \underline{t' < t_0} : \begin{bmatrix} e^{2(-\dot{\varepsilon}_0 t_0 + \dot{\varepsilon} t)} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-(\dot{\varepsilon}_0 t_0 + \dot{\varepsilon} t)} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-(\dot{\varepsilon}_0 t_0 + \dot{\varepsilon} t)} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 138}$$

$$\Rightarrow \underline{t_0 \leq t' < 0} : \begin{bmatrix} e^{2(-\dot{\varepsilon}_0 t' + \dot{\varepsilon} t)} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-(\dot{\varepsilon}_0 t' + \dot{\varepsilon} t)} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-(\dot{\varepsilon}_0 t' + \dot{\varepsilon} t)} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 139}$$

$$\Rightarrow \underline{t' > 0} : \begin{bmatrix} e^{2(\dot{\varepsilon}(t-t'))} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-(\dot{\varepsilon}(t-t'))} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-(\dot{\varepsilon}(t-t'))} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 140}$$

Cela conduit à l'expression suivante pour la première différence des contraintes normales :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t_0} m(t-t') A dt' + \int_{t_0}^0 m(t-t') B dt' + \int_0^t m(t-t') C dt' \quad \text{Équation 141}$$

Avec :

$$A = \left[e^{2(-\dot{\varepsilon}_0 t_0 + \dot{\varepsilon} t)} - e^{-(\dot{\varepsilon}_0 t_0 + \dot{\varepsilon} t)} \right], B = \left[e^{2(-\dot{\varepsilon}_0 t' + \dot{\varepsilon} t)} - e^{-(\dot{\varepsilon}_0 t' + \dot{\varepsilon} t)} \right] \text{ et } C = \left[e^{2(\dot{\varepsilon}(t-t'))} - e^{-(\dot{\varepsilon}(t-t'))} \right]$$

Dans le cas d'une mesure élongationnelle dans la direction transverse, le tenseur de Finger serait pour :

$$\Rightarrow \underline{t' \leq t_0} : \begin{bmatrix} e^{2(\frac{\dot{\varepsilon}_0 t_0}{2} + \dot{\varepsilon} t)} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-(\frac{\dot{\varepsilon}_0 t_0}{2} + \dot{\varepsilon} t)} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-(\frac{\dot{\varepsilon}_0 t_0}{2} + \dot{\varepsilon} t)} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 142}$$

$$\Rightarrow \underline{t_0 \leq t' < 0} : \begin{bmatrix} e^{(\dot{\varepsilon}_0 t' + 2\dot{\varepsilon} t)} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\left(\frac{\dot{\varepsilon}_0}{2} t' + \dot{\varepsilon} t\right)} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\left(\frac{\dot{\varepsilon}_0}{2} t' + \dot{\varepsilon} t\right)} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 143}$$

$$\Rightarrow \underline{t' > 0} : \begin{bmatrix} e^{2(\dot{\varepsilon}(t-t'))} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\dot{\varepsilon}(t-t')} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\dot{\varepsilon}(t-t')} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 144}$$

Cela conduit à l'expression suivante pour la première différence des contraintes normales :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t_0} m(t-t') A' dt' + \int_{t_0}^0 m(t-t') B' dt' + \int_0^t m(t-t') C' dt' \quad \text{Équation 145}$$

Avec :

$$A' = \begin{bmatrix} e^{2\left(\frac{\dot{\varepsilon}_0 t_0}{2} + \dot{\varepsilon} t\right)} & e^{-\left(\frac{\dot{\varepsilon}_0 t_0}{2} + \dot{\varepsilon} t\right)} \end{bmatrix}, B' = \begin{bmatrix} e^{\dot{\varepsilon}_0 t' + 2\dot{\varepsilon} t} & e^{-\frac{\dot{\varepsilon}_0 t'}{2} - \dot{\varepsilon} t} \end{bmatrix} \text{ et } C' = \begin{bmatrix} e^{2(\dot{\varepsilon}(t-t'))} & e^{-\dot{\varepsilon}(t-t')} \end{bmatrix}$$

Les résultats (cf. Figure 89) montrent une amélioration notable de la prédiction de la contrainte selon la direction machine avec l'application d'une pré-déformation ($\dot{\varepsilon}_0 = 1s^{-1}$ et $t_0 = -1s$) par rapport au modèle de Lodge « classique ». Cependant la pente expérimentale en contrainte, aux faibles valeurs de déformation n'est pas correctement représentée par le modèle. Ce phénomène est très certainement lié aux temps de relaxation du matériau ou à la méthodologie utilisée pour obtenir la pré-déformation initiale. Par ailleurs, dans la direction transverse on obtient des valeurs de contraintes négatives dans la première partie de la courbe (non représentées en échelle logarithmique sur la Figure 89). Ce résultat qui découle de l'effet de la déformation équivalente n'est pas totalement incohérent car il correspond à une dilatation du film dans la direction transverse, à cause de l'orientation moléculaire dans la

direction machine. Du point de vue expérimental, ces valeurs négatives ne sont pas détectables car le rhéomètre applique systématiquement une pré-tension pour maintenir le film avant que la mesure débute. Une expression exponentielle de ε_0 aurait peut être permis d'améliorer les résultats. Néanmoins cette approche permet une meilleure prédiction de la contrainte expérimentale pour des films présentant une forte anisotropie mécanique selon les deux directions.

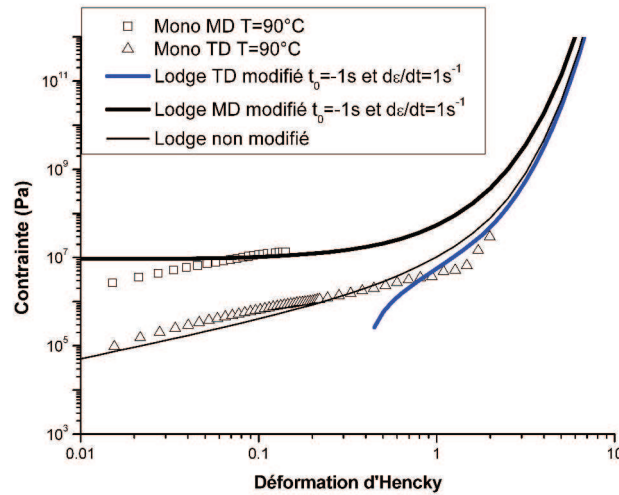


Figure 89 : Comparaison entre le modèle de Lodge (avec modification du tenseur des déformations d'Hencky) et les courbes expérimentale pour le PET2 mono-étiré. Vitesse de déformation : 0.1s^{-1} .

De plus cette approche pourrait servir de base pour modéliser le comportement d'un film bi-orienté, en comparaison du même film après relaxation. Dans ce cas, il suffirait de considérer une pré-déformation équivalente issue d'un étirage bi-axial. Le tenseur des déformations de Hencky, correspondant à la déformation équivalente, s'écrirait alors :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\varepsilon_0 \end{bmatrix} \quad \text{Équation 146}$$

Il est à remarquer que dans ce cas là, la contrainte calculée pour un essai de rhéologie élongationnelle dans la direction transverse ne donnerait pas de valeurs négatives au début de la courbe comme c'était le cas pour un film préalablement mono-étirés.

V. Conclusions

La modélisation du comportement thermomécanique des films polymères amorphes revêt une importance capitale dans les procédés industriels de déformation. Les films amorphes étudiés étant déformés à l'état caoutchoutique, l'utilisation de modèle dit « liquide » à cette fin est donc possible. Parmi les différents modèles de la littérature, les équations de Lodge et MSF pour des déformations uni-axiales ont été utilisées.

La fiabilité du modèle a été éprouvée pour différentes conditions de déformations (température, vitesse de sollicitation) par comparaison avec les courbes expérimentales. Les paramètres matériaux des modèles ont été tout d'abord définis classiquement par rhéologie dynamique en cisaillement à l'état fondu. Si cette approche permet d'obtenir une modélisation satisfaisante pour des températures de déformation nettement plus élevées que la température de transition vitreuse, elle engendre une sous-estimation importante de la contrainte pour des températures d'élongation proches de T_g . L'amélioration de la modélisation est permise par la prise en compte dans le spectre des temps de relaxation de temps courts correspondant au plateau vitreux. Ces informations sont obtenues par une courbe maîtresse réalisée en DMA et juxtaposée grâce aux paramètres de la loi WLF à la courbe maîtresse obtenue en cisaillement dynamique.

Cette approche bien que donnant une modélisation plus fidèle du comportement thermomécanique des films amorphes est théoriquement discutable. En effet, les modèles utilisés sont basés sur le concept de reptation défini par De Gennes. Or les temps courts, représentatifs de mouvements locaux de la chaîne macromoléculaire, correspondent aux temps de Rouse. Cependant l'influence de ces temps courts aux faibles températures est primordiale et la prédiction est incorrecte si on ne les prend pas en compte.

Pour le film PC, la prise en compte d'un temps de relaxation provenant de la trainée de hautes masses molaires ne modifie pas significativement la modélisation dans la gamme expérimentale de déformation du film. En revanche pour des déformations plus élevées, ce temps de relaxation long engendre la prédiction d'un durcissement structural sous contrainte beaucoup plus important, en particulier à hautes températures.

De plus, l'utilisation d'un film volontairement mono-orienté a permis d'étudier le cas de comportement anisotrope. Contrairement aux modélisations classiques prédisant le comportement thermomécanique de films amorphes à l'équilibre et pour des températures

élevées, une nouvelle approche a été proposée pour la modélisation de films amorphes hors équilibres et pour des températures de déformations proches de la température de transition vitreuse. La modélisation proposée basée sur un modèle de Lodge prend en compte une pré-déformation équivalente du film avant le début d'une expérience en rhéologie élongationnelle. Ceci permet une très nette amélioration de la prédiction de la contrainte et de la différence de contrainte entre la direction machine et la direction transverse. De plus, cette approche pourrait certainement être généralisée au cas d'un film préalablement bi-orienté.

Dans ce chapitre, nous n'avons pas évoqué l'analyse des contraintes de rupture obtenues sur les courbes de rhéologie élongationnelle. Cette analyse empirique a cependant été menée car elle peut être utile pour la prédiction du comportement des films dans le procédé industriel. Cette étude est donc reportée en annexe 1.

Caractérisation des films semi-cristallins

Chapitre 4 : Caractérisation des films semi-cristallins

I. Introduction

Dans ce chapitre, diverses caractérisations ont été réalisées, à l'instar des films amorphes, afin d'obtenir des informations sur les propriétés thermiques, mécaniques et thermomécaniques des films semi-cristallins étudiés. Ces indications sont indispensables en vue, l'échelle industrielle, d'ajuster les paramètres thermique des procédés de déformation des films qui influent directement sur la qualité esthétique des pièces obtenues. La particularité de ces films réside dans la présence d'une phase cristalline qui est susceptible d'évoluer au cours de la déformation en température. En effet divers phénomènes tels que des recuits, de la cristallisation sous contrainte par exemple peuvent modifier la cristallinité du polymère et donc peuvent générer des changements de comportements thermomécaniques. Ainsi différentes caractérisations thermique (DSC) et thermomécanique (traction uni-axiale, DMA, rhéologie), permettent de connaître l'évolution du matériau en vue d'une modélisation de leur comportement lors d'une déformation uni-axiale à l'état caoutchoutique.

La caractérisation de la phase cristalline et plus particulièrement son orientation initiale ont été réalisées en WAXD. En effet les divers procédés de fabrication peuvent influencer l'orientation de cette phase et il convient d'établir une corrélation avec les propriétés mécaniques initiales des films semi-cristallins.

Les différents films semi-cristallins étudiés sont utilisés actuellement par les entreprises du projet et sont disponibles commercialement. Dans la suite de cette étude, la nomenclature suivante sera appliquée:

Nom commercial	Nomenclature de l'étude	Procédé de fabrication	Epaisseur	Type de polymère	Nature du polymère
Propyplast	PP1	Cast bi-étiré	215µm	Polypropylène monocouche	Semi-cristallin
Treofan EUH75 (*)	PP2	Cast bi-étiré	75µm	Polypropylène multicouches	

Tableau 8: Nomenclature des films étudiés

**(Ce film est blanc et opaque)*

II. Caractérisation des films semi-cristallins

1. Caractérisation thermique

1.1. Résultats expérimentaux

1.1.1. Film PP1

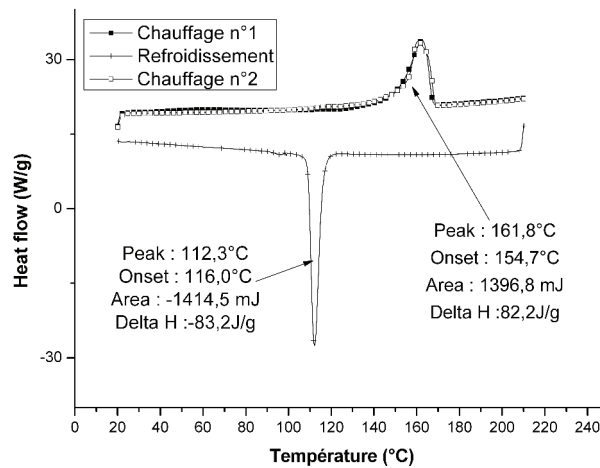


Figure 90 : Courbe DSC du film PP1

La courbe DSC du film PP1 montre le caractère semi-cristallin du polymère. Sa température de fusion est évaluée vers 162°C pour les deux étapes de chauffage et que sa température de cristallisation est située à proximité de 112°C. La température de transition vitreuse d'un polypropylène (non montrée ici) se situe vers 5°C. Il convient de noter la distribution monomodale en taille des cristaux (un pic de fusion unique) ainsi que l'absence de phase β (qui ferait apparaître un pic de fusion vers 150°C [2]). La température de fusion de ces cristaux correspond à une cristallisation de type α . Le taux de cristallinité est évalué à 39%. Cette valeur est obtenue en considérant que l'enthalpie de fusion pour 100% de cristallinité est : $\Delta H_{100\%} = 209 \text{ J/g}$ [143, 144] et en considérant l'équation suivante :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_{\text{mesuré}}}{\Delta H_{100\%}} = \frac{82.2}{209} * 100 \approx 39 \quad \text{Équation 147}$$

Remarque : D'autres valeurs de $\Delta H_{100\%}$ pour le polypropylène peuvent être rencontrées dans la littérature (en particulier 190 J/g).

1.1.2. Film PP2

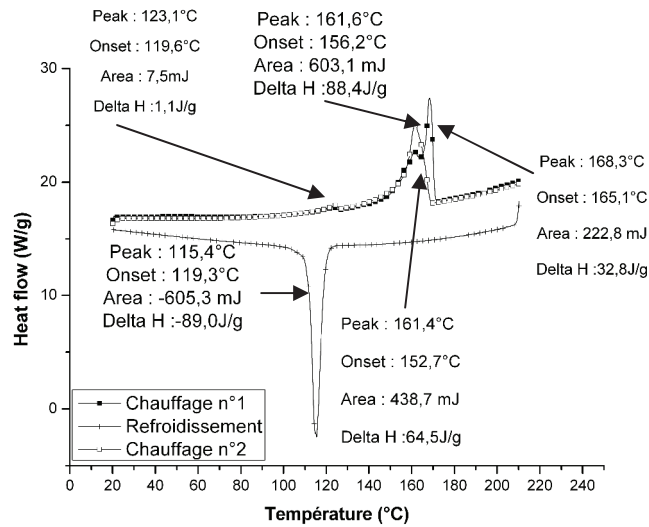


Figure 91 : Courbe DSC du film PP2.

Lors de la première étape de chauffage, le film montre trois pics de fusion distincts. Le premier situé à une température de 120°C, ne correspond pas à une température caractéristique de fusion des cristaux de la phase α , β ou γ du PP. Ce pic est également présent lors de la deuxième montée en température démontrant qu'il est généré par la présence d'un autre composé dans le polymère et non à son histoire thermomécanique héritée du procédé de fabrication. Il convient également de rappeler la nature multicouche de ce film. En revanche, les deux pics de fusion aux températures de 162°C et de 168°C montrent une distribution bimodale de la taille des cristaux de type α au sein du polymère (Ces températures sont supérieures à la fenêtre thermique de fusion de cristaux de la phase β). Cette distribution est liée au procédé de fabrication du film puisqu'au cours du deuxième chauffage, un seul pic de fusion apparaît (161°C). La température de cristallisation de ce polymère est mesurée autour de 120°C tandis que le taux de cristallinité est évalué à 58%. Cette valeur est obtenue en considérant l'équation suivante :

$$X_C(\%) = \frac{\Delta H_{\text{mesuré}}}{\Delta H_{\infty}} = \frac{88.4 + 32.8}{209} * 100 \approx 58 \quad \text{Équation 148}$$

Où 88,4 J/g et 32,8J/g sont les enthalpies de fusion correspondant à chacun des pics obtenus à la première chauffe.

2. Caractérisation mécanique à température ambiante

2.1. Résultats expérimentaux

2.1.1. Film PP1

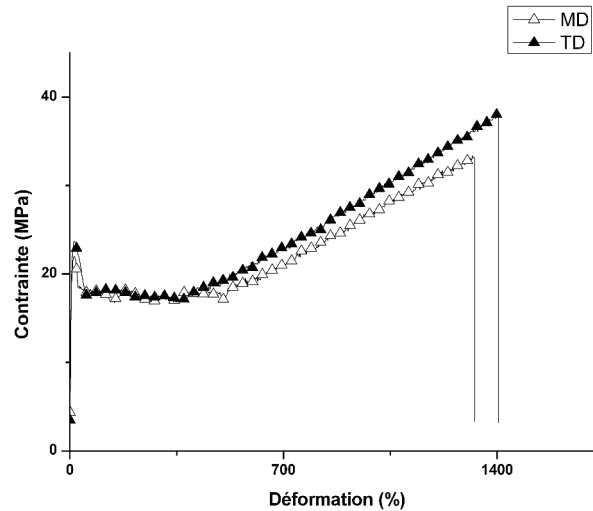


Figure 92: Courbe de traction du PP1

Ce film possède un comportement mécanique analogue dans les deux directions de sollicitation puisque les valeurs des modules de Young, de déformation à la rupture (≈ 1350 - 1400%) ainsi que la contrainte à rupture (33 et 38 MPa respectivement dans la direction machine et dans la direction transverse) sont très proches. Nous pouvons constater que pour des conditions d'étirage analogues à celles employées pour les films amorphes, la déformation plastique de ce film est beaucoup plus importante (à partir de 23% jusqu'à la rupture vers 1400%). A partir d'une déformation de 500% la contrainte, dont la valeur était stable depuis le passage du seuil d'écoulement, augmente subitement. Cette zone correspond à un durcissement structural (strain-hardening) du matériau sous contrainte. Il convient de noter que les films en polypropylène sont déformés à l'état caoutchoutique à température ambiante (c'est à dire pour une température supérieure à la température de transition vitreuse du PP mais inférieure à sa température de fusion) contrairement aux films PS, PET et PC qui sont étirés à l'état vitreux.

2.1.2. Film PP2

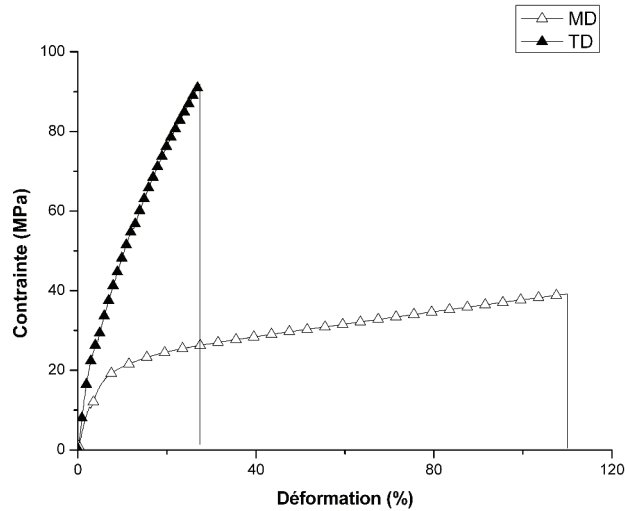


Figure 93 : Courbe de traction du film PP2

Ce film, contrairement aux films étudiés précédemment, montre une forte anisotropie de comportement mécanique. En effet le module et la contrainte à rupture de ce film sont plus importants dans la direction transverse que dans la direction machine (91 MPa selon TD contre 38 MPa selon MD). En revanche, la déformation à la rupture est plus importante dans la direction machine (110% selon la direction machine et 28% dans l'autre direction). La zone de déformation plastique du film PP2 est inférieure à celle du film PP1 et le durcissement structural est beaucoup plus important dans la direction transverse. Ces films sont généralement fabriqués par des procédés Cast suivi d'un post-étirage dans la direction transverse au premier étirage. L'influence de ce deuxième étirage est primordiale et affecte grandement les propriétés mécaniques finales du film. Ce film est bi-étiré mais cela ne signifie pas qu'il soit réellement bi-orienté. En effet contrairement à l'amalgame généralement établi entre bi-étirage et bi-orientation, un bi-étirage peut conduire à un matériau avec un comportement mécanique anisotrope

3. Caractérisation thermomécanique

3.1. Test de retrait en analyse mécanique dynamique (DMA)

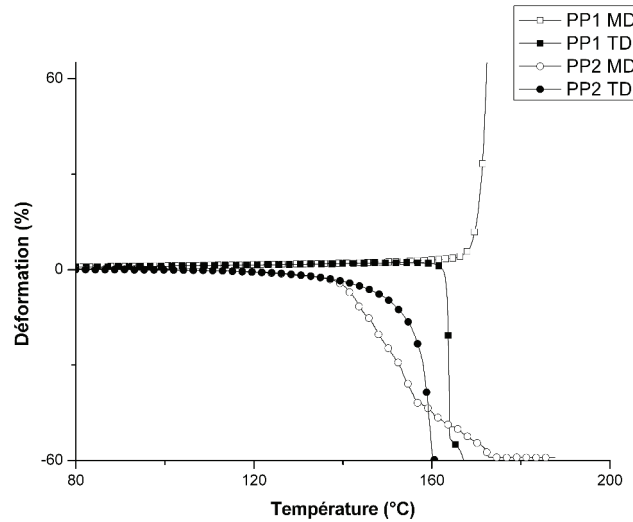


Figure 94 : Evolution du retrait des films semi-cristallins soumis à une rampe de température.

Les courbes DMA, sur lesquelles sont représentées l'évolution du retrait dans les deux directions de sollicitation en fonction de la température, montrent que le film PP1 qui est un film cast bi-étiré ne génère du retrait que selon la direction transverse pour une température proche de la température de fusion alors que ce film tend à s'écouler selon la direction machine pour cette température. Cette différence de comportement peut sembler paradoxale en comparaison avec les essais de traction mais il faut rappeler que les essais de traction ont été effectués à température ambiante, alors que le retrait ne se manifeste qu'aux alentours de la température de fusion. En revanche, le film PP2 qui est bi-étiré de manière non -équilibré effectue du retrait dans les deux directions et cela pour une température pouvant correspondre à l'apparition du premier pic en DSC et donc en deçà de la température de fusion globale du matériau. Là encore, la nature multicouche du film peut expliquer ce comportement. D'ailleurs, celui-ci semble bénéfique pour la mise en œuvre car il confère au film une plus large fenêtre de température de déformation.

3.2. Propriétés mécaniques en DMA

3.2.1. Résultats expérimentaux

3.2.1.1. Film PP1

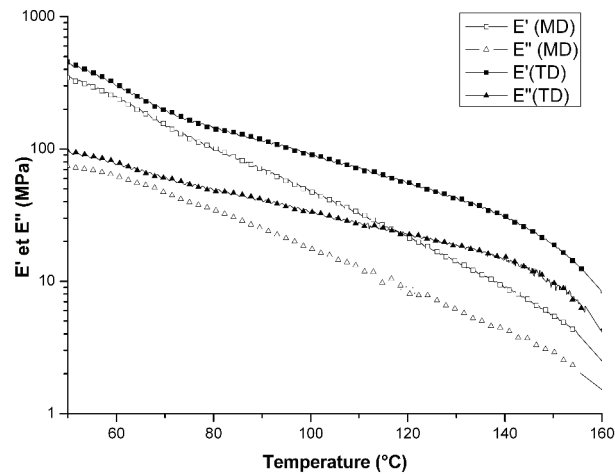


Figure 95 : Propriétés thermomécaniques du film PP1 en DMA

A faibles température, les propriétés thermomécaniques du film PP1 sont analogues dans les deux directions de sollicitation. Le module E' mesuré à température ambiante est compris entre 300 et 500 MPa. Les valeurs des modules E' et E'' diminuent de manière régulière avec l'augmentation de la température. Cependant cette diminution est plus prononcée lorsque l'échantillon est sollicité dans la direction machine. De plus, cette diminution apparaît essentiellement au delà de 70°C. On peut remarquer que cette température est proche de celle à laquelle on détecte généralement la relaxation cristalline notée α_c typique du polypropylène [145]. Pour des températures proches de la température de fusion, il semble bien que pour le film PP1, malgré des courbes de traction similaires dans les deux directions (MD, TD), il y ait une différence d'orientation moléculaire ou morphologique qui ne se manifeste qu'à haute température (cf. Figure 94 retrait en DMA).

3.2.1.2. Film PP2

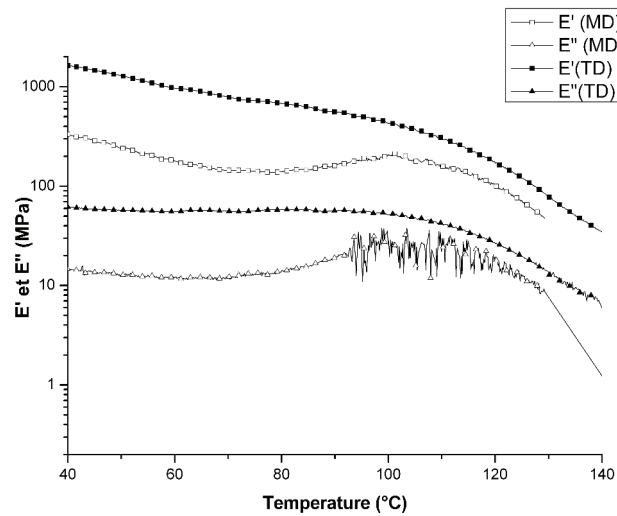


Figure 96 : Propriétés thermomécaniques du film PP2 en DMA

Les propriétés thermomécaniques du film PP2 sont clairement anisotropes. En effet dès les basses températures, le module E' est supérieur de près d'une décade dans la direction transverse par rapport à la direction machine. En revanche, les propriétés mécaniques de ce film sont relativement stables au cours d'une montée en température comparées à celles du film PP1 jusqu'à une température proche de 120°C. Pour cette température, correspondant au petit pic de fusion sur le thermogramme de la Figure 91, les propriétés thermomécaniques du film s'effondrent bien avant que le pic de fusion principal (vers 160°C) ne soit atteint. Ainsi, la fusion d'une très faible quantité de cristaux, ne correspondant pas à la fusion des cristallites de la phase α , suffit à dégrader considérablement la tenue mécanique de ce film. Cela est là encore certainement lié à la nature multicouche de ce film.

4. Etablissement d'une courbe maîtresse en rhéologie dynamique

La modélisation du comportement thermomécanique des films semi-cristallins sera réalisée avec un modèle deux phases. Ainsi la contribution à la contrainte est imputée aux phases amorphe et cristalline. Seul le film PP1 sera modélisé, ce matériau étant un film monocouche. En revanche la modélisation du film PP2 n'a pas été effectuée du fait de sa nature multicouche et de la présence d'un cœur en PP expansé. La contribution de la phase amorphe sera donc vue par la suite comme une composante visco-élastique classique. Il convient donc de déterminer le spectre de temps de relaxation par l'établissement d'une courbe maîtresse à l'instar des films amorphes.

4.1. Résultats expérimentaux

4.1.1. Film PP1

Par application du principe de superposition temps/température, la courbe maîtresse du film PP1 a été réalisée pour une température de référence de 200°C à partir de diverses expériences en rhéologie en cisaillement en voie fondue dans une gamme de température comprise entre 180°C et 250°C. Les différents facteurs de glissement expérimentaux, permettent le calcul de l'énergie d'activation de la loi d'Arrhenius : $E_a=34.9$ kJ/mol [146]. L'utilisation de cette loi au détriment de la loi WLF s'explique par le fait que la déformation du film s'effectue à des températures éloignées de la température de transition vitreuse. Pour ce matériau, le gain en largeur de gamme de fréquence de la courbe maîtresse est limité traduisant la faible sensibilité thermique de ce polymère contrairement aux matériaux amorphes. Les valeurs des pentes limites de G' et de G'' aux faibles fréquences sont respectivement 2 et 1. La viscosité newtonienne mesurée à 200°C vaut : $\eta_0=2230$ Pa.s.

Remarque : La masse entre enchevêtrements ne peut pas être calculée car le plateau caoutchoutique n'est pas atteint avec ces expériences.

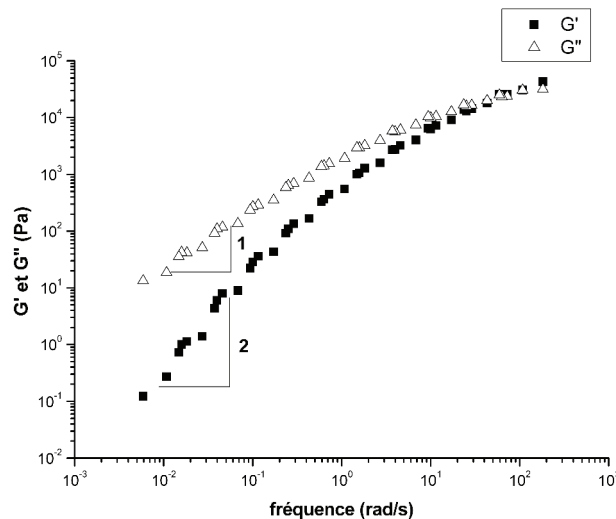


Figure 97 : Courbe maîtresse du film PP1 pour une température de référence de 200°C

5. Caractérisation morphologique des films semi-cristallins

5.1. Diffusion/diffraction de rayons X aux grands angles et aux petits angles

Des expériences de diffraction de rayons X (RX) aux grands angles (WAXD) ont été réalisées sur la ligne D2AM à l'ESRF (European Synchrotron for Radiation Facility) ainsi qu'au centre de diffraction Henri Longchambon de l'université Claude Bernard Lyon 1. La diffusion aux petits angles a uniquement été effectuée à l'ESRF. Ces expériences ont été réalisées en mode transmission en utilisant un détecteur bidimensionnel. Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus sur les films initiaux.

5.1.1. Rappels et notations utilisées

➤ Angle 2θ :

θ est l'angle d'inclinaison des plans cristallographiques par rapport au faisceau (cf. Figure 98). La valeur de l'angle de diffraction associé est donc 2θ . Chaque famille de plans cristallographiques d'indices de Miller h, k, l diffracte donc à un angle $2\theta_{h, k, l}$ donné. Cet angle est relié à la longueur d'onde du rayonnement λ , par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d_{h, k, l} \sin \theta \quad \text{Équation 149}$$

où $2d_{h, k, l}$ est la distance inter-réticulaire (distance la plus courte entre deux plans de la même famille). Les plans qui participent à cette diffraction sont ceux dont la normale est la bissectrice entre le rayon incident et le rayon diffracté.

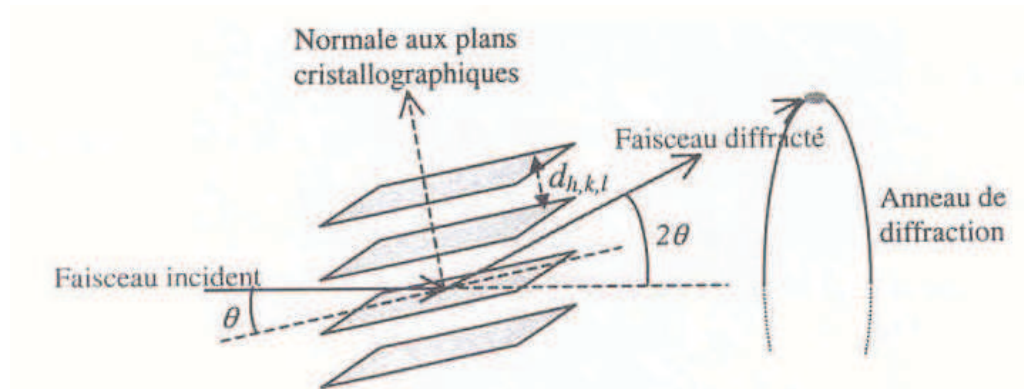


Figure 98 : Définition de l'angle 2θ

➤ Angle azimutal φ :

C'est l'angle que fait un rayon de l'anneau de diffraction obtenu sur le détecteur 2D avec une référence prise comme convention à l'horizontale. S'il n'existe aucune orientation privilégiée des plans cristallographiques, la diffraction a lieu sur l'ensemble des angles φ (0 à 360°). Des exemples d'orientations possibles des plans cristallographiques ainsi que les angles azimutaux de diffraction correspondants sont montrés sur la Figure 99.

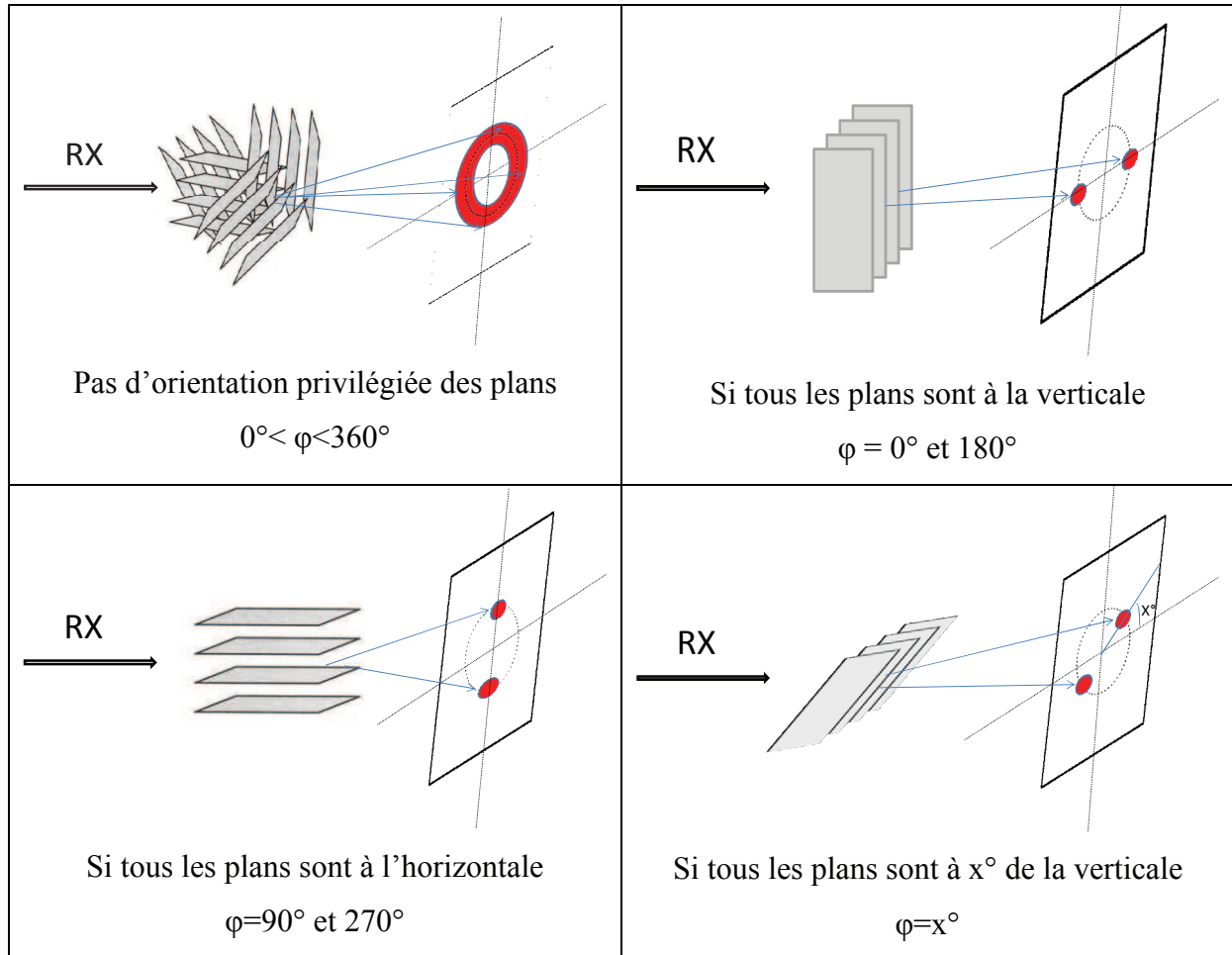


Figure 99 : Exemples d'orientation des plans cristallographiques, et des angles azimutaux de diffraction correspondants

La convention utilisée pour définir les directions principales de l'échantillon est celle indiquée sur la Figure 100.

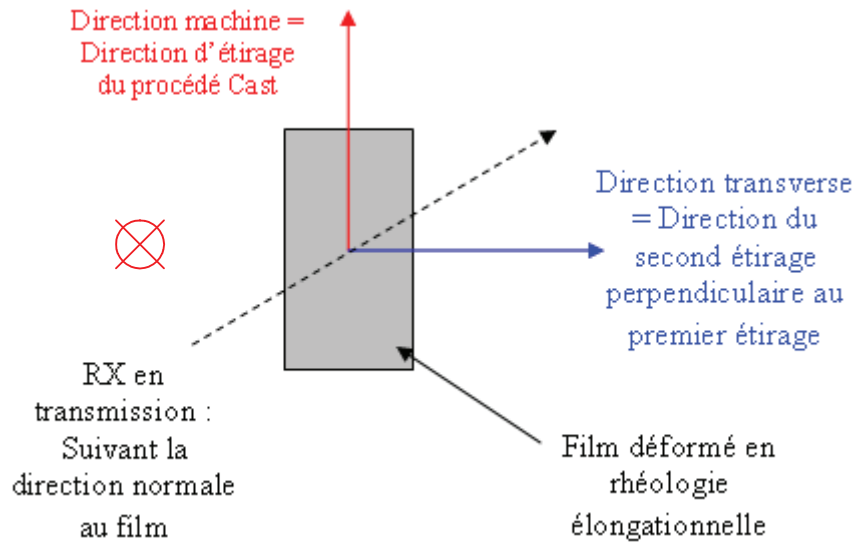


Figure 100 : Définitions des directions principales de l'échantillon pour les RX

Conditions d'essais :

A l'ESRF :

- Le faisceau incident des RX est horizontal et l'échantillon est fixé sur un porte-échantillon placé perpendiculairement au faisceau.
- Le détecteur utilisé est un détecteur bidimensionnel qui est mobile sur la ligne, ce qui permet de passer d'une géométrie SAXS (grande distance entre l'échantillon et le détecteur), à une géométrie WAXD (petite distance entre l'échantillon et le détecteur)
- L'énergie des photons incidents que nous avons utilisé est de 16 keV ($\lambda = 0.775 \text{ \AA}$). L'angle 2θ a été calculé par l'intermédiaire des figures de diffraction obtenues avec du biphénate d'argent ($\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$) en poudre. Ce composé a la particularité de présenter des pics de diffraction parfaitement définis à des vecteurs d'onde q précis ($q=0.1076 \text{ \AA}^{-1}$ pour le pic principal [147]). Il est alors possible d'utiliser sa figure de diffraction afin d'étalonner les angles 2θ . Les figures de diffraction du biphénate en SAXS et en WAXD sont présentées dans les Figure 101 et Figure 102 respectivement. La correspondance entre les valeurs du vecteurs d'onde q et les angles de diffraction θ est donnée par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad \text{Équation 150}$$

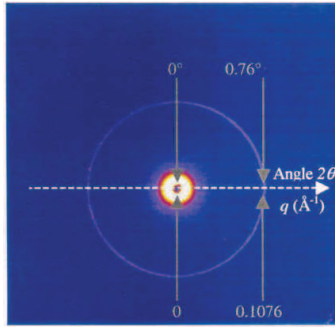


Figure 101 : Diffusion de l'AgBE en SAXS

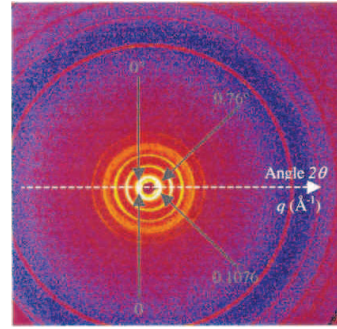


Figure 102 : Diffraction de l'AgBE en WAXD

Remarque : En WAXD, les autres anneaux de diffraction sont des harmoniques qui peuvent être également utilisées pour effectuer l'étalonnage en angles 2θ

- Un cliché est réalisé sur le porte échantillon sans film fixé dessus. Cette opération consiste à mesurer l'intensité de la « cellule vide » qui sera ensuite retranchée de l'intensité mesurée sur un film placé sur le même porte-échantillon.

Les essais réalisés en WAXD au centre Henri Longchambon ont été effectués avec une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.54\text{\AA}$).

5.2. Résultats expérimentaux

5.2.1. Film PP1

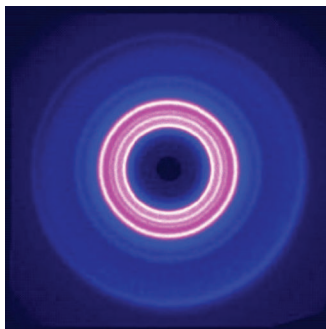


Figure 103 : Cliché WAXD film PP1

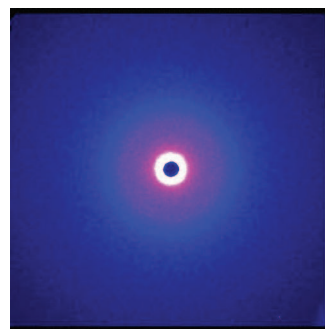


Figure 104 : Cliché SAXS film PP1

Nous pouvons constater d'après la Figure 103 et la Figure 106 que le film PP1 ne présente pas d'orientation préférentielle de sa phase cristalline dans le plan du film. Cette isotropie d'orientation peut être reliée à l'isotropie de propriétés mécaniques constatée pour ce polymère au moins en ce qui concerne les expériences en traction à température ambiante. La différence de comportement mécanique observée à plus haute température (retrait, DMA) ne peut cependant pas être expliquée à partir de ces résultats. Il se peut que ces comportements

thermomécaniques soient liés à une orientation résiduelle de la phase amorphe non détectable ici. Ce polymère présente une cristallisation de forme α comme le démontre la présence de divers pics caractéristiques sur la Figure 105.

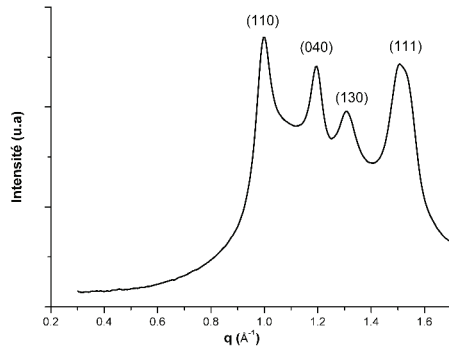


Figure 105 : Tracé de l'intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde q

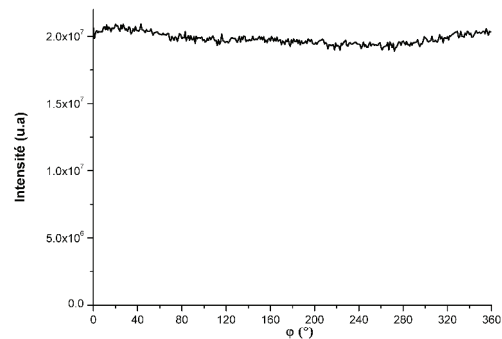


Figure 106 : Tracé de l'intensité diffractée en fonction de l'angle azimutal ϕ pour le plan (110)

Le cliché SAXS (cf. Figure 104), montre une orientation isotrope des lamelles cristallines dans le plan du film. Là encore, ce résultat est en concordance avec ceux obtenus en WAXD et en traction à température ambiante.

5.2.2. Film PP2

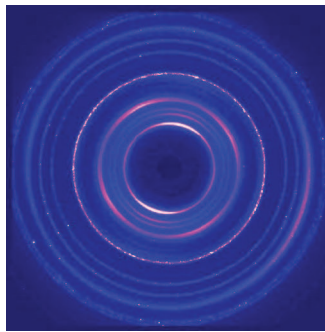


Figure 107 : Cliché WAXD film PP2

En premier lieu, on constate un anneau supplémentaire par rapport au film PP1. Cet anneau, qui présente des points de scintillation intenses est manifestement dû à la présence de dioxyde de titane (TiO_2) [148] dans la formulation du matériau qui est plan et opaque. En effet, cet élément ne semble pas correspondre à du CaCO_3 [149], ni à du talc d'après les résultats obtenus en WAXD.

En ce qui concerne le PP à proprement parlé là encore la phase β n'est pas détectée. Ce film présente une forte anisotropie d'orientation cristalline puisque les plans cristallins (110), (040)

(130) sont orientés à 90°C et 180°C (cf. Figure 107 et Figure 109) par rapport à la direction de référence horizontale (ce qui correspond à la direction transverse). Cette anisotropie d'orientation est directement reliée à l'anisotropie mécanique constatée sur ce film en traction uni-axiale.

Remarque : La légère inclinaison apporte des maximums d'intensité par rapport aux directions principales. Elle résulte de la difficulté à positionner précisément le film sur le porte échantillon.

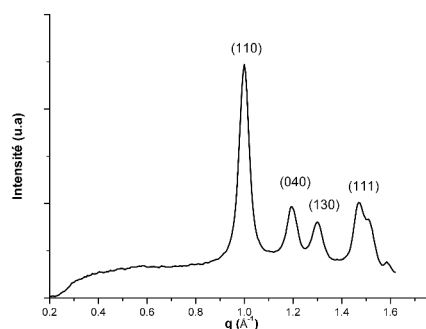


Figure 108 : Tracé de l'intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde q

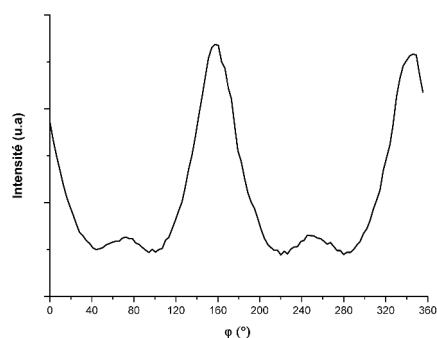


Figure 109 : Tracé de l'intensité diffractée en fonction de l'angle azimutal ϕ pour le plan (110)

Remarque : Les clichés SAXS n'ont pas pu être obtenus à cause de la présence de charges au sein du matériau qui diffusent trop le rayonnement.

III. Conclusions

Les caractérisations thermiques et mécaniques des films semi-cristallins ont permis de mettre en évidence l'influence de la phase cristalline sur les propriétés thermomécaniques des polymères semi-cristallins. L'orientation de cette dernière a un impact important sur les propriétés mécaniques du film et plus particulièrement à faibles températures. En effet pour des températures proches de la température de la température ambiante, l'orientation isotrope de la phase cristalline conduit à des propriétés isotropes et réciproquement. En revanche à hautes températures, un matériau isotrope à température ambiante peut présenter un comportement anisotrope. Ce phénomène peut être imputé à une différence d'orientation moléculaire ou morphologique qui ne se révèle qu'à hautes températures.

Il convient également de remarquer que les propriétés mécaniques des deux films semi-cristallins étudiés diminuent de manière notable bien avant la température de fusion des cristaux de la phase monoclinique α du polypropylène. Cette chute des propriétés mécaniques peut être imputée dans un cas à la fusion d'une petite quantité de cristaux ne correspondant pas à la fusion d'une phase du polypropylène (cas du film PP2) soit au passage de la température de relaxation cristalline (dans le cas du film PP1).

Outre la mise en évidence de la corrélation entre les propriétés thermomécaniques des films semi-cristallins avec leur morphologie, la réalisation d'une courbe maîtresse pour le film PP1 doit nous permettre à terme de modéliser son comportement mécanique lors d'une sollicitation mécanique uni-axiale à l'état caoutchoutique mais également lors de l'étape de déformation dans les procédés de décorations (thermoformage, surmoulage...).

Evolution de la phase
cristalline sous déformation
et modélisation du
comportement des matériaux
semi-cristallins

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

I. Introduction:

Bien que les procédés de décoration des pièces plastiques utilisent majoritairement des films amorphes principalement à cause de leur large plage thermique de déformation, les films semi-cristallins sont également présents sur ce marché et plus particulièrement les films polypropylène grâce à leur faible coût et leur compatibilité avec le polymère constituant la pièce elle-même. Cependant la prédiction de leur comportement thermomécanique au cours de la déformation est beaucoup plus complexe du fait de la présence d'une phase cristalline au sein du matériau. Il a été démontré précédemment que l'orientation de cette phase influe grandement sur les propriétés thermomécaniques du film à l'état caoutchoutique. Au cours de la mise en forme des films semi-cristallins, cette phase est susceptible d'évoluer soit sous l'effet thermique (recuit) soit sous l'effet de la déformation (réorientation et/ou fragmentation de la phase cristalline, cristallisation sous contrainte). Tous ces phénomènes vont modifier le comportement mécanique du film.

Les changements de la phase cristalline lors d'une déformation uni-axiale et leurs impacts sur le comportement sont présentés dans ce chapitre. L'objectif étant, à terme, de modéliser le comportement thermomécanique des films semi-cristallins mais également d'identifier les mécanismes d'évolution de la phase cristalline.

II. Déformation des films semi-cristallins à l'état caoutchoutique : Evolution de la phase cristalline

1. Déformation du film PP1 isotrope à l'état caoutchoutique

1.1. Pour de faibles températures (inférieures à 100°C)

La plage thermique pour laquelle les films polypropylène sont à l'état caoutchoutique est vaste. Au contraire, la gamme de température de déformation dans les procédés industriels est beaucoup plus faible pour les matériaux semi-cristallins et se situe à proximité de la température de fusion. Bien que les films polypropylène ne soient jamais déformés pour les applications visées pour des températures aussi faibles (rupture prématurée, blanchiment important lors de l'élongation...), l'étude de l'évolution de la phase cristalline pour des

déformations uni-axiales peut être intéressante dans cette gamme de température au vu des travaux de Qiu et al [32]. Ils ont effectivement montré l'apparition d'une phase mésomorphe à partir de la déformation de la phase monoclinique α à température ambiante. Zuo et al ont obtenu cette même transformation jusqu'à une température légèrement inférieure à 60°C [150].

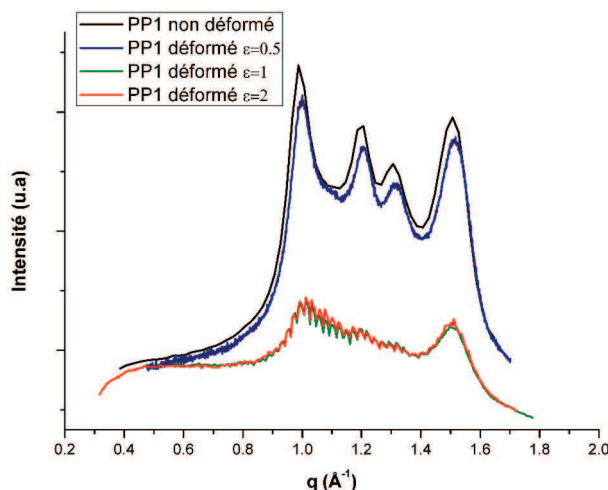


Figure 110 : Evolution de l'intensité diffractée en fonction du vecteur de diffusion q en WAXD pour le film PP1 déformé à 40°C. Vitesse de déformation : $0.1s^{-1}$.

La déformation du film PP1 pour une température de 40°C engendre, pour une déformation de Hencky comprise entre 1 et 2, la transformation de la forme monoclinique α en une phase mésomorphe. Ce phénomène se traduit par la disparition plus ou moins complète des quatre pics caractéristiques des plans cristallins (110), (040), (130) et (111) au profit de deux pseudo-pics. Ainsi après une déformation supérieure à $\epsilon=1$, la courbe obtenue (Figure 110) peut être corrélée avec celle de la phase mésomorphe obtenue par traitement thermique par Androsch [27]. Cette transformation d'un état ordonné à grande distance vers un état ordonné à une échelle plus faible est encore mal comprise. Cependant l'histoire thermique du matériau aussi bien par trempe ou par déformation à faible température semble régir la formation de cette phase. Contrairement aux travaux notamment de Zuo, la déformation du film PP1 pour une température supérieure à 60°C n'entraîne pas une transformation de cette phase aussi marquée (Figure 111). Il faut cependant reconnaître que pour une déformation élevée, l'épaisseur du film devient très faible et la qualité des expériences de diffraction peut être affectée. De plus, si une fragmentation des cristaux se produit, cela peut conduire à un élargissement des pics de diffraction. Il convient donc de rester nuancé quant à la conclusion de l'apparition de la phase mésomorphe.

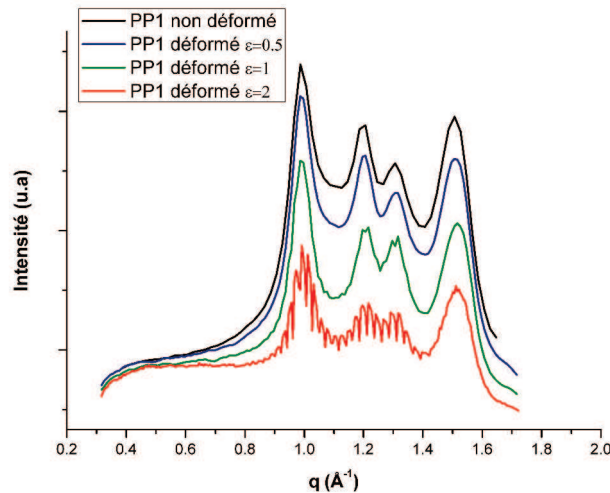


Figure 111 : Evolution de l'intensité en fonction de q en WAXD pour le film PP1 déformé à 80°C. Vitesse de déformation : 0.1s^{-1} .

1.2. Pour des températures correspondant aux procédés industriels

Dans le cadre des procédés de décoration, la température de déformation est supérieure à la température d'apparition de cette phase mésomorphe. La seule transformation de phase pouvant se produire réside dans l'apparition de la phase hexagonale β compte tenue des conditions de pression et de température auxquelles est soumis le film. Il convient de noter que cette phase est difficile à obtenir du fait d'une plus faible stabilité que la phase α .

L'objectif étant, à terme, de modéliser le comportement thermomécanique des films semi-cristallins, il convient donc d'appréhender l'évolution de la morphologie cristalline des films polypropylène en fonction de la déformation et de pouvoir la corréler avec l'évolution du comportement mécanique. Ainsi pour différentes températures (110°C, 130°C et 150°C), la déformation du film a été réalisée avec le système élongationnel équipant le rhéomètre ARES. La déformation est stoppée à diverses étapes comprises entre 0.2 et 2 et les échantillons sont refroidis rapidement à température ambiante. Des clichés de Rayons X ont été réalisés *post-mortem* sur les éprouvette déformées (bande de film ayant initialement une largeur de 1cm, et une longueur de 2.5cm). Ce film ayant un comportement mécanique isotrope, seule la déformation suivant la direction machine sera étudiée.

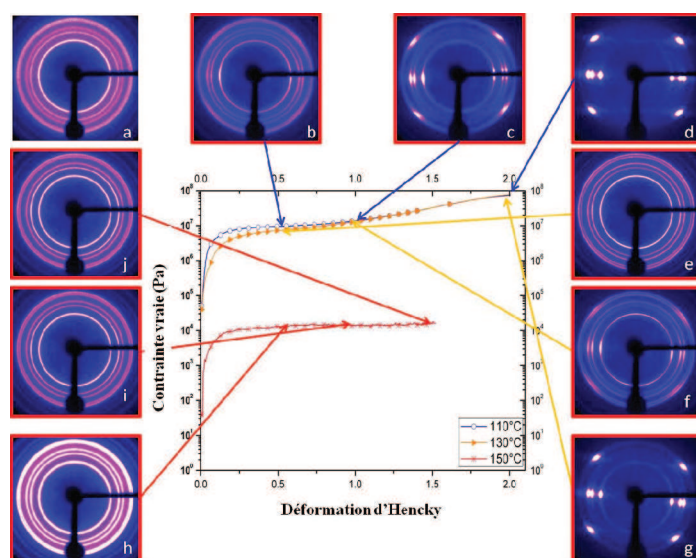


Figure 112 Courbes de contraintes élongationnelle à plusieurs températures pour le film PP1. Les clichés WAXD 2D correspondent au film après différentes déformation (vitesse de déformation : $0.5s^{-1}$). a: film non déformé ; b,c,d : film déformé à $110^{\circ}C$ pour des ϵ respectivement de 0.5, 1 et 2 ; e,f,g : film déformé à $130^{\circ}C$ pour des ϵ respectivement de 0.5, 1 et 2 ; h, i, j : film déformé à $150^{\circ}C$ pour des ϵ respectivement de 0.5, 1, 1.5.

Les courbes contraintes vraies en fonction de la déformation d'Hencky (cf. Figure 112) montrent l'influence de la température sur les propriétés thermomécaniques du film PP1. Le comportement de ce film est analogue pour des températures de déformations de $110^{\circ}C$ et $130^{\circ}C$ (même si la pente à l'origine est plus forte à faible température). A l'instar des résultats obtenus en traction à température ambiante, trois domaines peuvent être déterminés : la zone de déformation élastique très courte jusqu'au seuil d'écoulement, la zone de déformation plastique et la zone de durcissement structural sous contrainte à partir de $\epsilon=0.5$.

En revanche pour une température de déformation de $150^{\circ}C$, les propriétés mécaniques du film sont fortement dégradées puisque pour une même déformation, la contrainte mesurée est plus faible de plusieurs décades et la zone de durcissement structural n'apparaît pas. Ce phénomène est à relier au thermogramme du film présenté en Figure 113. Lorsque la déformation est réalisée à une température de $150^{\circ}C$, une partie de la phase cristalline a pu fondre contrairement aux autres cas. En mesurant l'enthalpie sous le pic de fusion pour des températures inférieures à $150^{\circ}C$, il est possible d'estimer la part des cristaux fondus. Cependant, cette opération ne révèle qu'une chute modérée du taux de cristallinité. Il semble donc que l'influence de cette faible partie fondue sur les propriétés mécaniques du film PP1 soit très prononcée entre les échantillons déformés à $110^{\circ}C$ ou $130^{\circ}C$ ($X_c=34.7\%$) et ceux déformés à $150^{\circ}C$ ($X_c=30\%$). Il faut cependant rajouter que dans la pratique, lors du

chauffage, la température consigne est dépassée. Il est donc très probable que la quantité fondue réellement soit nettement supérieure.

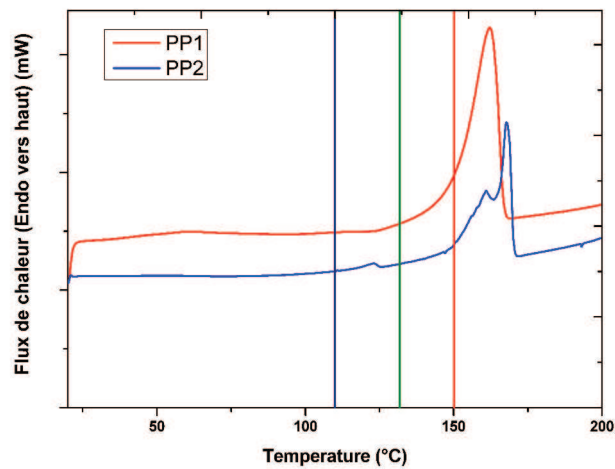


Figure 113 : Courbes DSC obtenues par chauffage à 10°C/min des films PP1 et PP2. Les lignes verticales correspondent aux différentes températures de déformation de la Figure 112.

De plus pour les matériaux semi-cristallins, l'évolution des propriétés mécaniques au cours de la déformation ne peut pas être dissociée des changements subis par la phase cristalline. Les clichés 2D en WAXD sont réalisés dans la zone de striction, là où l'échantillon a subi réellement la déformation. Le gradient d'orientation entre la zone de striction et le reste de l'échantillon n'a pas été étudié comme dans le cadre des travaux de Song et Nemoto [96]. Il convient de noter que pour ces conditions de vitesse de déformation ($\dot{\epsilon}=0.5s^{-1}$) et de température, l'étirage de l'échantillon ne génère aucune transformation de phase. La caractérisation de l'évolution de la phase cristalline, constatée lors des diverses étapes de la déformation du film PP1 sur les différents clichés WAXD, ne peut être effectuée par des figures de pôle compte tenu de la faible épaisseur du film.

Afin de caractériser l'influence des conditions d'étirage uni-axiale sur l'évolution de la phase cristalline au niveau moléculaire et d'établir la corrélation avec les propriétés thermomécaniques du film, l'orientation cristalline a été estimée grâce à la fonction d'orientation d'Hermans [151]. En considérant une direction spécifique de la maille cristalline d (d peut correspondre aux directions des vecteurs unitaires de la maille, mais aussi à la normale à un plan cristallin particulier), la fonction d'orientation d'Hermans s'écrit [152]:

$$f_d = \frac{3\langle \cos^2 \varphi_d \rangle - 1}{2} \quad \text{Équation 151}$$

$\langle \cos^2 \varphi_d \rangle$ est la moyenne du cosinus au carré de l'angle entre d et une direction de référence (la direction machine dans notre cas). Si d est normale à un plan cristallin conduisant à une réflexion sur le cliché WAXD, alors cette moyenne peut être évaluée suivant l'expression :

$$\langle \cos^2 \varphi_d \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad \text{Équation 152}$$

φ est l'angle entre la normale au plan considéré et la direction de référence, $I(\varphi)$ est l'intensité diffractée correspondante, après soustraction de la ligne de base due au halo de la phase amorphe.

En WAXD dans le cas du polypropylène (phase α), les réflexions principales sont dues aux plans cristallins (110) et (040). A partir de la réflexion du plan (040), l'équation précédente conduit directement au facteur d'orientation de l'axe b qui est normal au plan (040). Pour l'axe c , il n'existe pas de réflexion appropriée disponible à partir des clichés WAXD en 2D. Cependant dans ce cas la méthode proposée par Wilchinsky [153] peut être appliquée en utilisant les réflexions des plans (110) et (040), plans non parallèles mais comprenant l'axe c . On a alors :

$$\langle \cos^2 \varphi_c \rangle = 1 - 1.099 \langle \cos^2 \varphi_{110} \rangle - 0.901 \langle \cos^2 \varphi_{040} \rangle \quad \text{Équation 153}$$

Où $\langle \cos^2 \varphi_{110} \rangle$ et $\langle \cos^2 \varphi_{040} \rangle$ sont calculés à partir de l'équation 152, dans laquelle d est la normale respectivement aux plans (110) et (040).

Pour finir l'orientation de l'axe a^* est déduite de l'équation suivante :

$$f_{a^*} + f_b + f_c = 0 \quad \text{Équation 154}$$

Traditionnellement ces fonctions d'Hermans sont dérivées des figures de pôles mais pour cette étude, seuls des clichés WAXD ont pu être obtenus par transmission avec le faisceau placé perpendiculairement par rapport au plan du film. La méthode proposée par Wilchinsky a donc été utilisée afin d'évaluer les fonctions d'Hermans. Ces fonctions sont largement utilisées dans la littérature notamment dans le cadre de l'injection de polymères [154, 155].

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

Si on considère l'axe c de la maille cristalline qui correspond à l'axe de la molécule, la fonction d'Hermans f_c est égale à 1 lorsque tous les cristaux sont orientés avec leur axe c parallèle à la direction de référence (dans notre cas, la direction machine). Lorsque l'axe c est orienté perpendiculairement à la direction de référence, le facteur d'Hermans vaut -0.5. Enfin lorsque l'orientation des cristaux est aléatoire, la valeur du facteur est nulle.

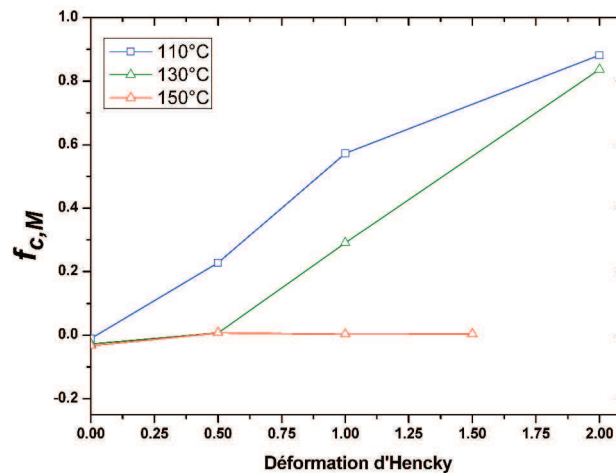


Figure 114 : Evolution de f_c pour les différentes températures de déformation (film PP1 déformé à $0.5s^{-1}$)

La Figure 114 montre la variation du facteur d'Hermans pour différentes déformations et différentes températures. La valeur de f_c augmente avec le taux d'élongation pour des températures de déformation de 110°C et 130°C contrairement au cas d'une déformation à 150°C. Pour les deux températures les plus faibles, f_c tend vers 1 pour une déformation d'Hencky de 2, indiquant la réorientation de l'axe c parallèlement à la direction de déformation (cf. Figure 115). Il convient de noter que plus la température de déformation est faible et plus cette réorientation est rapide. Cette réorientation à partir d'une déformation d'Hencky comprise entre 0.2 et 0.5 se traduit sur la courbe contrainte/déformation (cf. Figure 112) d'un changement de courbure conduisant à une augmentation de la contrainte au cours de l'étirage uni-axial. Ce phénomène se produisant notamment lors de la fabrication des films par procédés cast mono ou bi-orienté [87-89] est caractéristique du durcissement structural sous contrainte. En prenant en considération ce comportement des polymères semi-cristallins, deux approches différentes peuvent être envisagées. La première émet l'hypothèse qu'au cours de la déformation, des phénomènes de fusion/recristallisation quasi adiabatiques se produisent. La seconde défendue par Young [156, 157] est basée sur la théorie classique de la plasticité cristalline. La déformation des cristaux de polymères est perçue alors comme un mouvement de dislocations dans les lamelles.

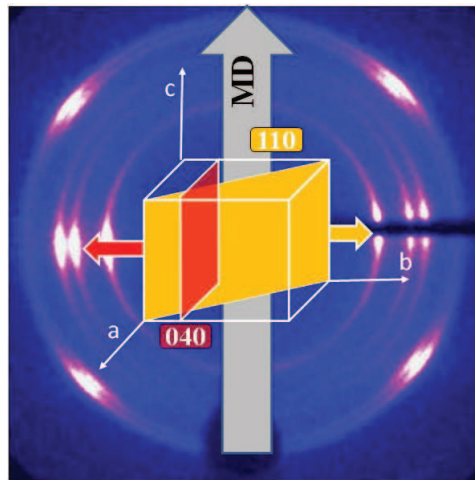


Figure 115 : Orientation de l'axe c de la maille du polypropylène parallèlement à la direction de déformation (ici MD)

Le comportement thermomécanique des films semi-cristallins et la réorientation de la phase cristalline peuvent s'expliquer par des modèles deux ou trois phases. Ils considèrent le matériau comme un empilement de lamelles cristallines séparées entre elles par une « couche » de polymère amorphe. L'ensemble étant relié par des molécules établissant le lien à travers la phase amorphe entre les différentes couches. Le rôle de ces molécules a largement été étudié dans la littérature [93, 94]. Pour de faibles déformations, la phase amorphe et ces molécules de liaison commencent par s'orienter tandis que la phase cristalline demeure globalement non orientée. Ce comportement particulier est dû, notamment dans le cas du polypropylène, à la présence de lamelles entrecroisées. Pour des déformations plus amples, ces molécules de liaison sont responsables de nombreux phénomènes intervenant dans la zone de striction comme des glissements interlamellaires, des rotations et des séparations des empilements de lamelles mais également une orientation de la phase cristalline [99].

Les mécanismes de déformation semblent suivre trois étapes différentes. Tout d'abord, l'apparition d'une zone de striction accompagnée par une diminution de la longue période en particulier lorsque la déformation initiale est composée de sphérolites [97] ou de structures barreaux [95]. Cette déformation plastique des cristaux peut être générée par des glissements cristallographiques ou par une transformation martensitique au sein du matériau (typiquement une transformation de la phase α en phase β). Dans un second temps, les fragments de cristaux s'orientent le long de la direction de déformation et peuvent former des structures plus importantes comme des fibrilles. Ceci se traduit notamment par une variation de la longue période (somme des épaisseurs d'une lamelle cristalline et d'une lamelle amorphe) ou

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

de la taille des cristaux. Enfin la déformation des fibrilles orientées parallèlement à la direction de sollicitation conduit à leur fracture et à une rupture du film polymère.

Ces différentes étapes peuvent expliquer la déformation plastique des films lorsque ces derniers sont sollicités mécaniquement à l'état caoutchoutique et peuvent être corrélées à la structure fibrillaire obtenue après déformation et démontrée par les divers clichés WAXD. Cependant quelle que soit la température, la formation de ces fibrilles ne conduit pas à des structures de type lamelles mères- lamelles filles comme le montre les clichés WAXD (Une morphologie de type lamelles mères-lamelles filles se manifesterait par des arc de cercle à la fois perpendiculaires ou presque et parallèles à la direction d'étirage pour un même plan cristallin)[158].

En revanche pour une température de déformation de 150°C, aucune orientation cristalline n'apparaît malgré l'étirage du film ($f_c=0$). En effet, le début de fusion observé sur le thermogramme (cf. Figure 113) à cette température peut donner lieu à une certaine relaxation des chaînes macromoléculaire ce qui réduit leur orientation au cours de la déformation. Ce processus de relaxation des chaînes est d'autant plus rapide que celles-ci sont courtes. De plus, à cette température mais pour les vitesses de déformation les plus importantes (à partir de $1s^{-1}$), l'apparition de phase β (cf. Figure 116 et

Tableau 9 apparition du pic correspondant au plan 300) non présente initialement au sein de l'échantillon démontre que des transitions de phase se déroulent au sein du matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte. Ainsi à cette température, la théorie de la fusion/recristallisation semble la plus à même d'expliquer la non-orientation et les transformations de la phase cristalline.

	Phase α					Phase β	
2θ (°)	14	17.1	18.8	21.3	22.1	16.2	21.3
q (\AA^{-1})	0.99	1.21	1.33	1.51	1.56	1.15	1.51
Plans	(110)	(040)	(130)	(111)	(041) (131) (121)	(300)	(310)

Tableau 9 : Angles de réflexion des différents plans des phases α et β pour du polypropylène sous une radiation $K\alpha_1$ du cuivre

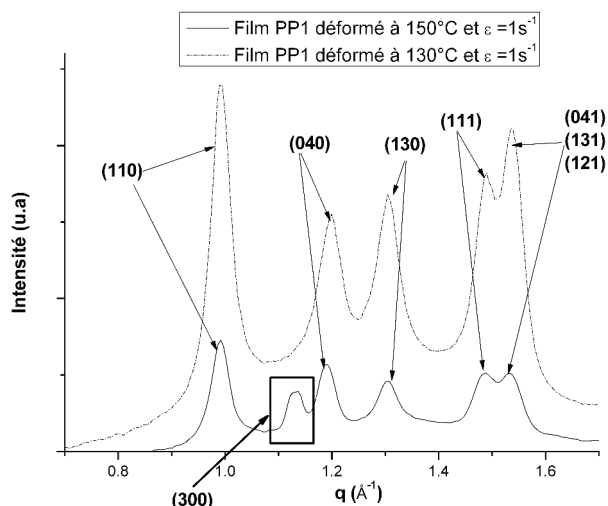


Figure 116 : Diffractogrammes obtenus par regroupement radiaux sur les clichés WAXD réalisés en transmission

1.3. Evolution du pic de fusion et pour le film PP1 déformé à différentes températures et différents ratios d'étirage

Les échantillons du film PP1 sont déformés à différentes températures et la déformation est stoppée à divers ratios d'étirage dans la direction machine. Des thermogrammes obtenus en DSC sont réalisés *post mortem* sur les échantillons refroidis rapidement à température ambiante en sortie du four du rhéomètre. Les déformations sont effectuées à une seule vitesse $\dot{\varepsilon} = 0.1s^{-1}$ et à trois températures distinctes, 110°C, 130°C et 150°C (cf. Figure 117, Figure 118 et Figure 119 respectivement). La zone d'étude correspond à la zone de striction qui est chauffée depuis la température ambiante jusqu'à 200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les effets de recuits sont séparés de ceux imputables à la déformation en considérant comme référence les échantillons uniquement recuits (c'est à dire ayant séjournés dans le four du rhéomètre sans subir de déformation à la température donnée et pendant un laps de temps correspondant à celui d'un échantillon étiré).

Les films recuits aux trois températures montrent un pic unique de fusion à une température de 163°C. Concernant les films étirés à 110°C (cf. Figure 117), les courbes montrent un deuxième pic de fusion pour des $\varepsilon \geq 1$ dont la température varie entre 152°C et 157°C. Il convient également de noter que pour des déformations d'Hencky inférieures à 2, la température d'apparition du second pic décroît avec l'augmentation du ratio d'étirage uni-axial. Au delà de cette déformation, la température du second pic reste la même mais la

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

proportion de petits cristaux générés augmente. La température du pic principal de fusion reste quant à elle identique ($\approx 162\text{-}163^\circ\text{C}$). Ces résultats montrent l'apparition d'une distribution bimodale de taille des cristaux étant donné qu'à cette température aucune autre phase n'apparaît (seule la phase cristalline monoclinique α est présente au sein du polymère). Ainsi pour des déformations comprises entre 0.5 et 1, une partie des cristaux initialement présents avant déformation sont brisés en cristaux de plus petites tailles. Cette déformation correspond au début de la zone de durcissement structural sous contrainte visible sur les courbes contrainte/déformation (cf. Figure 112, courbe bleue), et au début de la réorientation de l'axe c des mailles cristallines parallèlement à la direction de déformation (cf. augmentation de f_c sur la Figure 114).

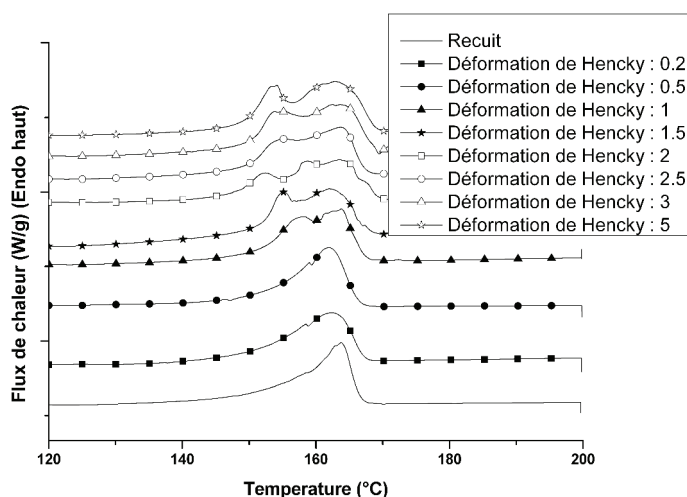


Figure 117 : Evolution des thermogrammes du film PP1 déformé à différents ε et à une température de 110°C . (Vitesse de déformation = 0.1s^{-1})

Pour des élongations réalisées à 130°C (Figure 118), un important second pic de fusion apparaît brutalement pour des déformations supérieures à 1, alors que la température du pic principal de fusion reste la même quel que soit le ratio de déformation (163°C). Ceci montre à nouveau une distribution bimodale de la taille des cristaux car, à l'instar des courbes obtenues lors d'un étirage à 110°C , les clichés 2D en WAXD montrent l'absence de phase β . La température plus faible du deuxième pic de fusion ($156\text{-}158^\circ\text{C}$) démontre la présence de petits cristaux obtenus par rupture des cristaux initiaux. Là encore, il est intéressant de noter la corrélation entre la déformation correspondant à l'apparition des petits cristaux (ici entre 1.5 et 2) et celle correspondant à l'augmentation du facteur d'orientation f_c sur la Figure 114. De plus, d'après les températures de fusion mesurées pour ces petits cristaux, leur taille reste

supérieure à celle des fragments obtenus à 110°C. Ainsi, on peut conclure que le phénomène de fragmentation/orientation se fait plus tôt et de façon plus importante à 110°C qu'à 130°C.

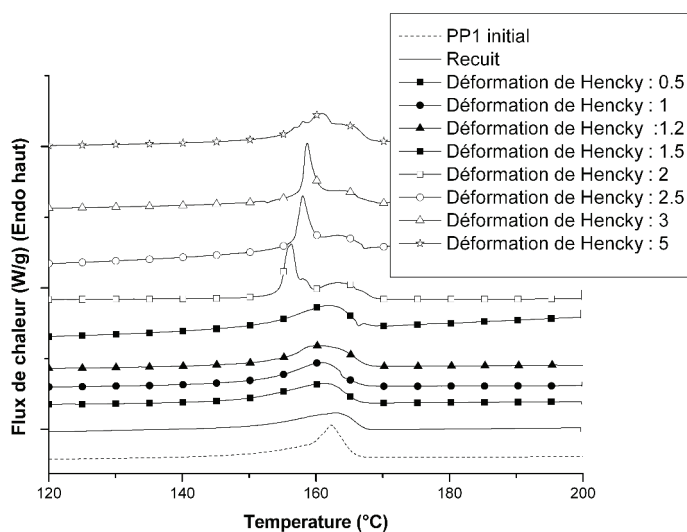


Figure 118 : Evolution des thermogrammes du film PP1 déformé à différents ε et à une température de 130°C. (Vitesse de déformation = $0.1s^{-1}$)

Lorsque la déformation est réalisée à 150°C, seul un épaulement apparaît à proximité du pic de fusion pour des déformations comprises entre 0.2 et 0.5. Ce phénomène disparaît dès lors que la déformation est plus importante. Cet épaulement montre un début de formation de petits cristaux qui sont détruits au cours de l'étirage. De plus une corrélation peut être établie entre l'absence de petits cristaux au sein du polymère, l'orientation isotrope de la phase cristalline (cf. Figure 114) et l'absence de durcissement structural sous contrainte (cf. Figure 112).

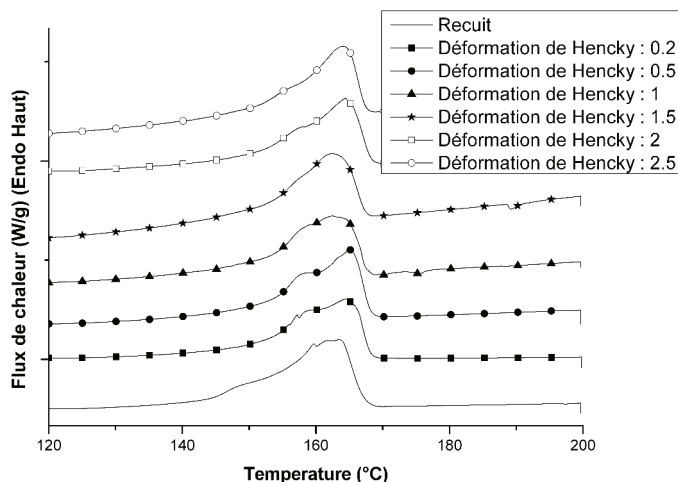


Figure 119 : Evolution des thermogrammes du film PP1 déformé à différents ε et à une température de 150°C. (Vitesse de déformation = $0.1s^{-1}$)

Ces résultats conduisent à certaines discussions concernant les mécanismes de fragmentation. En effet, selon certains travaux de Seguela [159, 160], cette fragmentation est initiée sur des défauts cristallins de type dislocation vis. Par ailleurs il existe dans le polypropylène une relaxation cristalline (α_c) [161] souvent attribuée à la diffusion de défauts dans les cristaux. Donc, lors de l'élévation de température au delà de la température de relaxation cristalline ($\approx 30-80^\circ\text{C}$) ces défauts ont tendance à disparaître. On peut émettre l'hypothèse qu'à 110°C , la disparition de ces défauts est moins rapide qu'à 130°C ; ce qui se traduit par une fragmentation apparaissant à plus faible déformation et donnant lieu à des fragments plus petits lorsque la déformation est faite à 110°C . Par ailleurs, pour des températures de déformation de 150°C , les phénomènes de fusion/recristallisation deviennent prédominant et les petits cristaux formés pendant l'étirage sont rapidement détruits, ainsi aucune réorientation de la phase cristalline n'apparaît.

En couplant ces résultats avec ceux obtenus en SAXS (cf.

Figure 120 Figure 122), il est possible d'affiner le modèle de déformation du film PP1. Pour des températures de déformation de 110°C et 130°C , la structure initialement isotrope dans le plan du film se déforme pour tendre vers une structure anisotrope comme le montre la présence de bosses de corrélation méridionale et équatoriale sur les clichés SAXS après déformation. La structure initiale, quant à elle, s'apparente à des sphérolites. La pertinence de cette hypothèse peut être renforcée par les travaux de Tabatabaei et *al.* [88]. En effet, au cours de cette étude, ils ont fabriqués des films cast ayant une structure sphérolitique présentant un comportement mécanique à température ambiante analogue à celui obtenu pour le film PP1. Habituellement ce type de clichés présentant des bosses de corrélation dans les deux directions est attribué à la présence de structures en shish-kebabs pour lesquelles des lamelles ont été générées sur des fibrilles. Ces structures sont obtenues avec une forte déformation lors de la cristallisation à partir du fondu. Cette double corrélation pourrait aussi être due à la présence de lamelles mères-lamelles filles, mais cette possibilité a été rejetée au vu des résultats de WAXD. Dans notre cas, étant donné la température à laquelle l'étirage a été effectué, il est plus vraisemblable que cette structure ait été obtenue à partir de la fragmentation des lamelles qui composent la structure initiale isotrope (à priori sphérolitique). Dans ces conditions, on peut considérer que les lamelles pour lesquelles la direction des macromolécules n'est pas la direction d'élongation sont celles qui se fragmentent

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

préférentiellement pour donner des fibrilles ; les autres ne sont que très peu affectées par la déformation comme schématisé sur Figure 121.

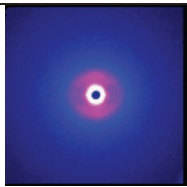
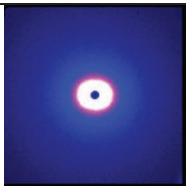
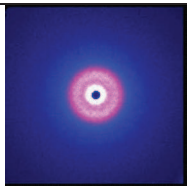
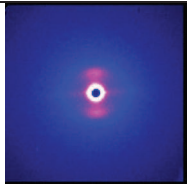
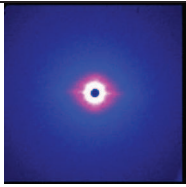
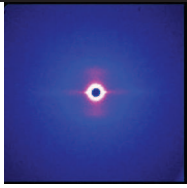
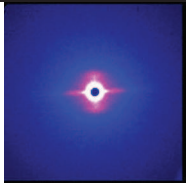
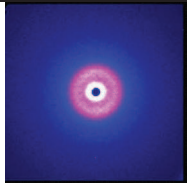
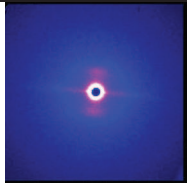
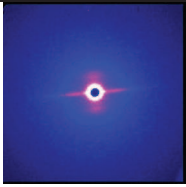
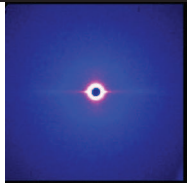
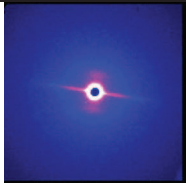
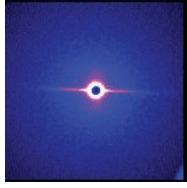
La direction machine est orientée verticalement				
ε	T°(°C)	110°C MD	130°C MD	150°C MD
0.5				
1				
1.5				
2				
3				
5				

Figure 120 : Tableau récapitulatif des clichés SAXS réalisés sur le film PP1 étiré à 0.1s⁻¹. La direction d'étirage = MD : orientation verticale

De plus, l'évolution de la longue période ($L_p = \frac{2\pi}{q_{\max}}$ où q_{\max} est le vecteur de diffusion au maximum d'intensité de la bosse de corrélation) en fonction de la température a été étudiée (cf. Figure 122). A 110°C, la longue période dans la direction machine reste stable et de taille

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

relativement modérée (environ 14 nm). En revanche, elle diminue constamment lorsqu'on augmente la déformation à une température de déformation de 130°C. D'ailleurs à cette température, il est vraisemblable que la longue période avant déformation soit plus élevée à cause des phénomènes de recuits pouvant intervenir lors de la phase de chauffage dans le four du rhéomètre (Malheureusement nous ne disposons pas des clichés SAXS correspondant au recuit sans étirage). Cet argument est étayé par le déplacement vers les hautes températures du maximum du pic de fusion (cf. DSC Figure 118) pour le film PP1 recuit à 130°C par rapport au film PP1 initial. Une extrapolation de la longue période pour des recuits à 110°C et 130°C a donc été réalisée en traits pointillés sur la Figure 122.

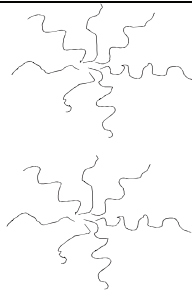
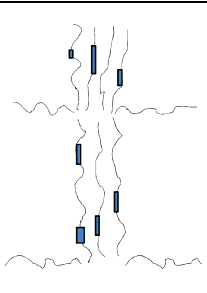

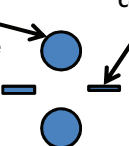
	Avant déformation	Après déformation
Morphologie		
Clichés SAXS		<div>Corrélation due aux lamelles initiales restante</div> <div>Corrélation due aux fibrilles formées</div> 

Figure 121 : Mécanisme de déformation de la phase cristalline du film PP1 sous déformation à l'état caoutchoutique

Remarque : La longue période dans la direction transverse (ou équatoriale) correspondant aux structures fibrillaires est difficilement mesurable du fait de la faible intensité de la bosse de corrélation. D'ailleurs, les résultats de DSC pour le film étiré à 130°C ne font apparaître un pic de fusion dû à la fragmentation des lamelles cristallines qu'à partir d'une déformation de Hencky comprise entre 1.5 et 2, ce qui est supérieur au domaine présenté sur la Figure 122.

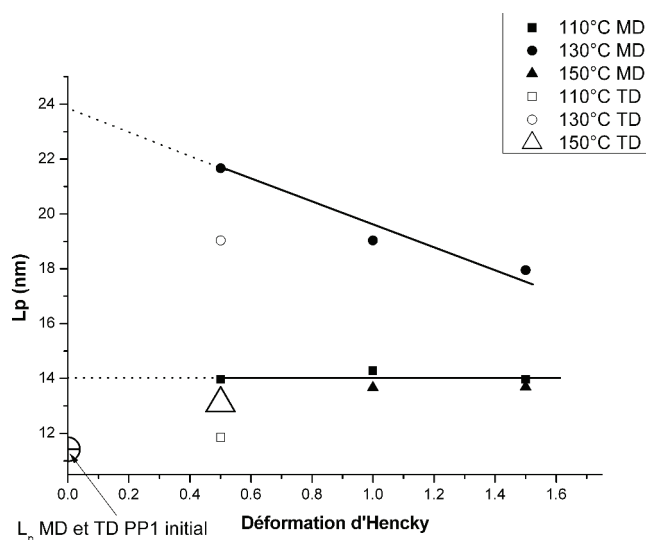


Figure 122 : Evolution de la longue période pour le film PP1 en fonction des conditions d'essais. (vitesse de déformation = $0.1s^{-1}$)

Enfin, lorsque l'élongation est réalisée à 150°C, la structure reste isotrope quelle que soit la déformation appliquée. A cette température, il est fort probable que la cristallisation se produise après que l'échantillon ait été retiré du rhéomètre, c'est à dire à une température effective inférieure à 150°C. Ainsi l'orientation moléculaire éventuelle générée par la déformation a le temps de relaxer ; ce qui conduit à une structure finale isotrope dans le plan du film. La cristallisation s'effectuant en sortie de four, le refroidissement est rapide. Par conséquent la température de cristallisation est relativement faible, ce qui conduit à une longue période plus faible.

1.4. Influence de la vitesse de déformation sur l'orientation cristalline

La vitesse de déformation est un élément important pour les procédés de thermoformage ou de surmoulage par exemple. Il est donc important d'étudier son influence sur l'orientation de la phase cristalline au cours de la déformation. Cependant les résultats obtenus sont inévitablement à nuancer du fait des limitations en vitesses de déformation du rhéomètre comparées aux vitesses appliquées industriellement.

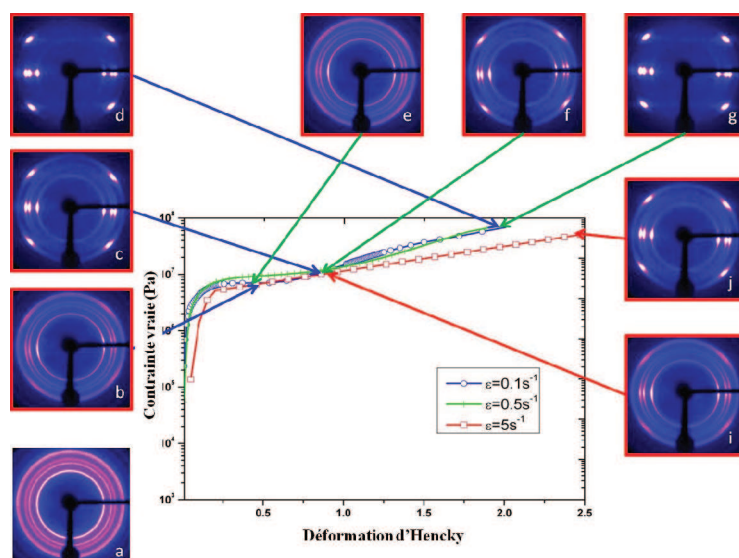


Figure 123 : Influence des conditions d'étirage sur les propriétés mécaniques et sur l'orientation cristalline du film PP1. Les clichés WAXD 2D correspondent au film après différentes déformation (température de déformation 110°C). a: film non déformé ; b,c,d : film déformé à 0.1s⁻¹ pour des ϵ respectivement de 0.5, 1 et 2 ; e, f, g : film déformé à 0.5s⁻¹ pour des ϵ respectivement de 0.5, 1 et 2 ; h, i : film déformé à 5s⁻¹ pour des ϵ respectivement de 1 et 2.5

Comme le montre la Figure 123, le film est déformé à température constante (110°C) mais pour des vitesses de déformations variant de 0.1 à 5s⁻¹. Les clichés WAXD sont là aussi réalisés *post mortem* dans la zone de striction. Les résultats montrent que le comportement thermomécanique du film PP1 est très similaire pour des déformations réalisées à 0.1 et 0.5s⁻¹. La différence, bien que modérée, apparaît pour des déformations effectuées à 5s⁻¹ et pour des déformations d'Hencky supérieures à 1. A partir de cette déformation, la contrainte sur les courbes élongationnelles obtenues aux deux plus faibles vitesses augmente préfigurant un comportement de durcissement structural sous contrainte. Le calcul de la fonction d'Hermans (cf. Figure 124) montre que les cristaux orientés de manière aléatoire avant la déformation tendent à s'orienter parallèlement à la direction d'étirage selon des mécanismes similaires à ceux discutés précédemment. Il apparaît cependant clairement que, plus la vitesse de déformation est importante et moins la phase cristalline se réoriente. Cette moindre réorientation peut être corrélée à un comportement de durcissement structural moins marqué sur la courbe de contrainte élongationnelle.

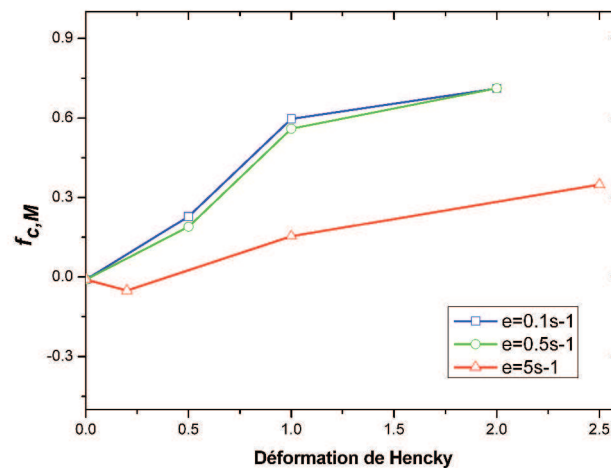


Figure 124 : Evolution de f_c pour les différentes vitesses de déformation (film PP1 déformé à 110°C)

2. Déformation du film PP2 pré-orienté à l'état caoutchoutique

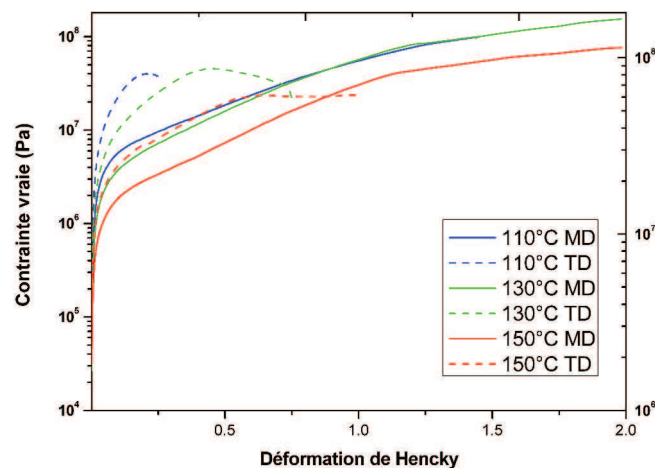


Figure 125 : Influence des conditions de déformation sur le comportement thermomécanique du film PP2. (vitesse de déformation : $0.5s^{-1}$)

De nombreux articles de la littérature traitent de l'influence d'une elongation sur l'orientation cristalline à partir de matériaux isotropes. Néanmoins une orientation initiale peut influencer l'aptitude à la déformation d'un film polymère ainsi que ses propriétés mécaniques. Contrairement au film PP1, le film PP2 montre une anisotropie d'orientation initiale très importante, c'est pourquoi il est intéressant d'étudier l'influence de la température et de la direction de sollicitation dans la suite de ce paragraphe.

La Figure 125 montre l'influence de la direction de sollicitation sur un film présentant initialement une anisotropie d'orientation pour des températures allant de 110°C à 150°C et

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

une vitesse de déformation de $0.5s^{-1}$. Les lignes en pointillés représentent le comportement mécanique du film soumis à une déformation uni-axiale dans la direction transverse au contraire des lignes en traits pleins représentant une elongation du film selon la direction machine.

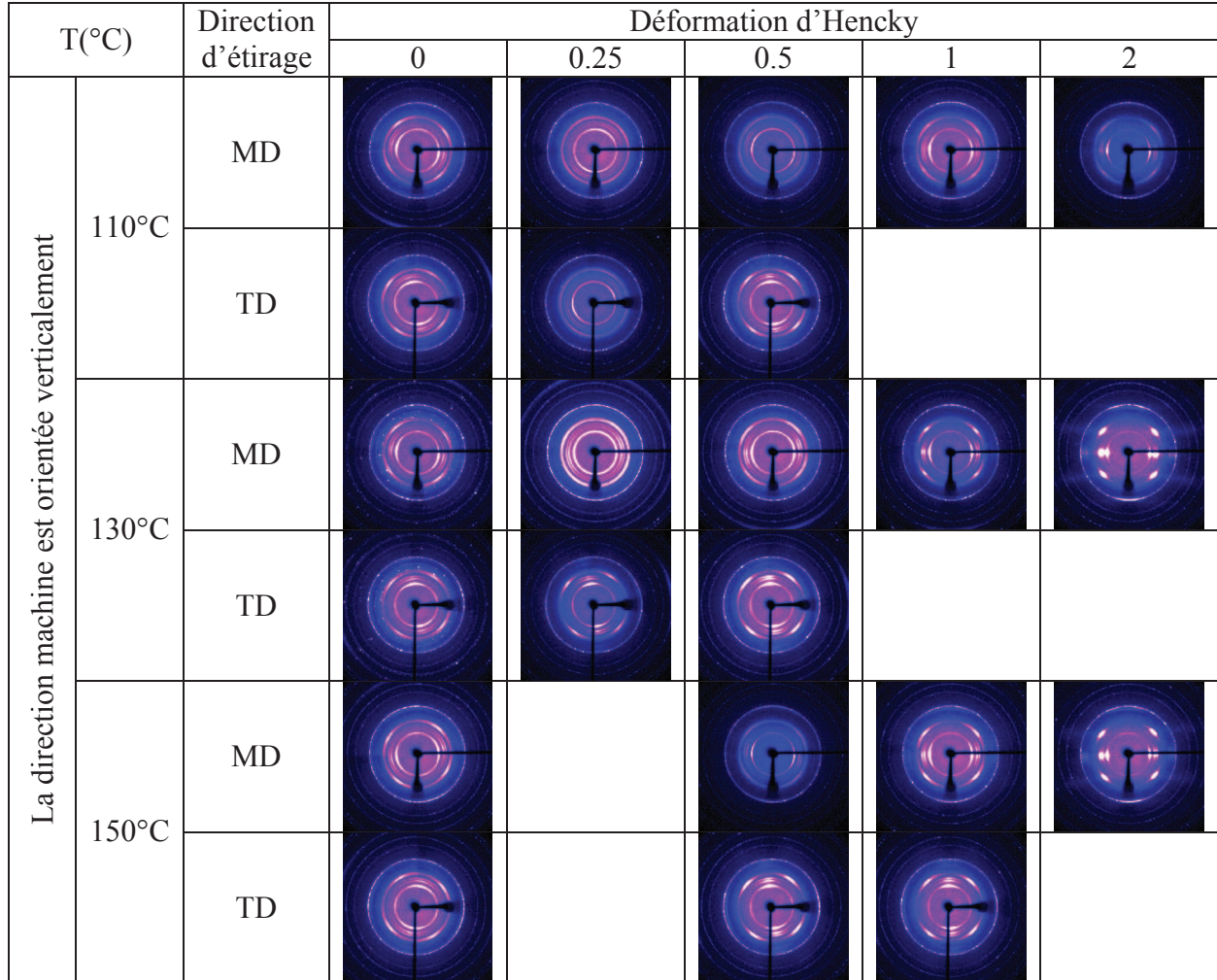


Figure 126 : Influence des conditions de déformation sur l'orientation cristalline du film PP2.
(vitesse de déformation : $0.5s^{-1}$)

Les courbes contrainte/déformation obtenues sont fortement dépendantes de la direction de sollicitation. La déformation à la rupture est nettement inférieure selon la direction transverse comparé à la direction machine. Cependant pour une déformation donnée, la contrainte mesurée dans la direction transverse est supérieure à celle mesurée dans la direction machine. L'elongation conduit à un comportement fragile du film selon la direction transverse avec une zone de déformation plastique très faible. Au contraire lorsque l'elongation est effectuée selon la direction machine, le film montre une importante zone de déformation plastique et la courbe contrainte/déformation peut être séparée en deux phases : pour des déformations comprises entre 0.2 et 1, la croissance de la contrainte est modérée. Elle se stabilise ensuite

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

pour des déformations supérieures à 1. Ce comportement est d'ailleurs similaire à celui d'un film polypropylène rapidement refroidi après le processus de fabrication [88].

L'évolution de la phase cristalline et de la fonction d'Hermans en fonction de la déformation uni-axiale selon les deux directions de sollicitation est représentée sur les deux figures suivantes (cf. Figure 126 et Figure 127). Il faut noter que dans tous les cas, nous avons choisi la direction machine comme direction de référence. Avant la sollicitation, l'axe c de la maille cristalline de la phase monoclinique α est préférentiellement orienté parallèlement à la direction transverse ($f_c = -0.25$). Dès le début de l'élongation dans cette direction, les fibrilles sont déformées conduisant à une fragmentation de cette structure et à une rupture du film pour des déformations d'Hencky faibles.

Lorsque la déformation est réalisée dans la direction machine, l'axe c de la maille cristalline, orientée initialement perpendiculairement par rapport à cette direction, effectue une rotation et s'oriente de manière à être parallèle à la direction de sollicitation ($f_c = 0.6$ pour une déformation d'Hencky de 1.5). Cette réorientation est à l'origine de l'augmentation de la contrainte au cours de la déformation et de l'apparition d'une zone de déformation plastique importante en comparaison d'une sollicitation mécanique dans le sens transverse. Le mécanisme de réorientation de la structure fibrillaire initiale parallèlement à la direction de sollicitation n'est pas connu avec précision. Néanmoins l'absence de phase β même pour une température de déformation de 150°C semble démontrer que le mécanisme de glissement des plans cristallins est prépondérant.

Il convient également de noter la différence, pour une température d'élongation de 150°C, entre les comportements thermomécaniques des deux films. Pour le film PP2, les propriétés mécaniques ne s'effondrent pas car la déformation est réalisée à une température inférieure à la température de début de fusion de la phase cristalline (cf. DSC Figure 113). La vitesse de réorientation de la phase cristalline dépend de la température puisque jusqu'à une déformation d'Hencky de 0.5, la réorientation est d'autant plus rapide que la température est élevée. Au delà de cette limite, le phénomène inverse se produit. Ce mécanisme peut s'expliquer car plus la température de déformation est faible et plus la taille des cristaux fragmentés est petite. La cinétique globale de réorientation de la phase cristalline est donc plus rapide à plus faible température.

A l'instar du film PP1, quelle que soit la température de déformation, aucune structure lamelles mères-lamelles filles n'apparaît.

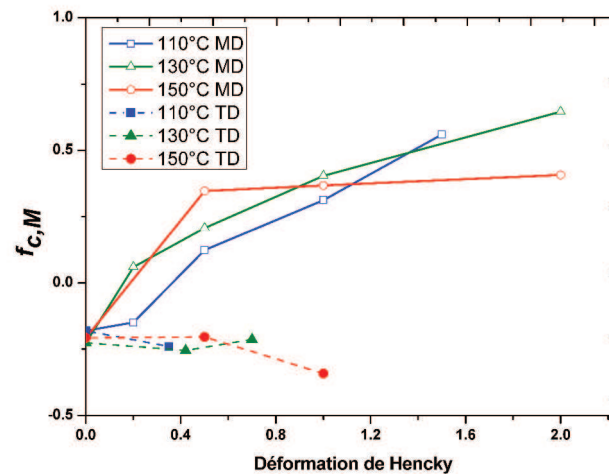


Figure 127 : Evolution de f_c pour différentes températures et diverses directions de sollicitation. (vitesse de déformation : $0.5s^{-1}$)

III. Modélisation du comportement thermomécanique des films semi-cristallins

3. Application au cas du film PP1 :

La modélisation du comportement thermomécanique des films semi-cristallins est nettement plus complexe que celle des films amorphes. L'utilisation de modèles analogues à ceux utilisés pour les films amorphes n'est possible que lorsque le film est déformé à une température supérieure à sa température de fusion [49, 162-164]. Ainsi en partant de films à l'équilibre avant déformation, Wagner et *al.* ont notamment étudié l'influence de la morphologie de la chaîne sur le comportement de durcissement structural en déformation uniaxiale [165] tout comme Gotsis et Zeevenhoven [166]. Derail et *al.* [167] ont montré que l'apparition de durcissement sous contrainte en viscoélasticité non-linéaire n'est pas uniquement le fait de polymères branchés. De plus ces modèles permettent également la modélisation du comportement mécanique des polymères à l'état fondu sous une sollicitation en cisaillement [168].

Néanmoins dès lors que la déformation est réalisée à l'état caoutchoutique, la contribution en contrainte de la phase cristalline, lorsque le polymère est étiré, n'est plus négligeable. La prise en compte de cette cristallinité a été modélisée de différentes manières. Ainsi des modèles de suspension de phases ont été développés [169]. Ces modèles basés sur des lois de cinétiques de croissances des cristaux comme celles développées par exemple par Billon et Haudin [170]

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

ou par Fulchiron et Koscher [14] ne conviennent que pour les polymères en cours de cristallisation depuis le fondu. Dans la littérature, différents modèles à deux et trois phases plus adaptés aux polymères déjà cristallisés ont été développés (cf. Chapitre sur l'étude bibliographique) mais ils se cantonnent généralement au comportement en petites déformations.

En se basant sur ces modèles à deux phases, nous avons utilisé un modèle semi-empirique afin de prédire le comportement thermomécanique des films semi-cristallins déformés à l'état caoutchoutique. L'idée sous jacente consiste à séparer les contributions en contrainte de la phase amorphe et de la phase cristalline

Dans notre étude, la contribution en contrainte de la phase amorphe est modélisée, dans le premier membre de l'équation constitutive, par une approche phénoménologique de type Maxwell généralisé (utilisation du modèle de Lodge dans notre étude). A l'instar de ce qui a été réalisé pour les films amorphes, les paramètres matériaux de cette phase sont obtenus par la réalisation d'une courbe maîtresse à l'état fondu et le calcul à partir de cette dernière d'un spectre des temps de relaxation provenant de la zone terminale. Grâce à la superposition temps-température, les constantes de temps seront par la suite extrapolées aux températures correspondant aux essais en déformation élongationnelle (cf. Figure 128).

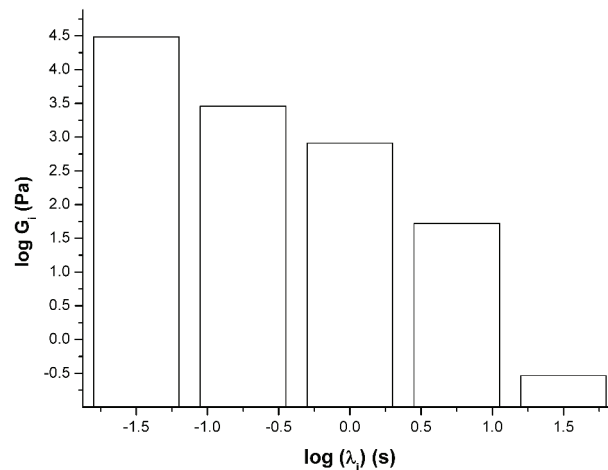


Figure 128 : Spectre des temps de relaxation du film PP1 à 200°C.

Nous avons démontré précédemment que la phase cristalline, et plus particulièrement son orientation, est susceptible d'évoluer au cours de la déformation. La structure sphérolitique initiale tend à se fragmenter à partir d'une certaine déformation ou d'une certaine contrainte. En se basant sur ces résultats, nous avons considéré que la fragmentation donnait lieu à un

comportement qui peut être modélisé par un patin un peu particulier placé en parallèle au modèle utilisé pour la phase amorphe. Il peut donc être représenté comme sur la Figure 129 :

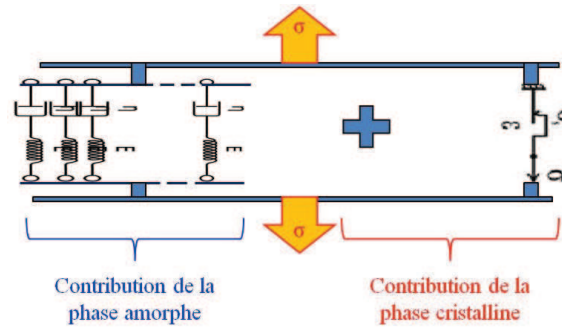


Figure 129 : Représentation schématique du modèle empirique deux phases utilisés.

En général, le comportement d'un patin donne lieu à une contrainte seuil, ce qui conduit à une discontinuité dans l'expression de la contrainte qui est néfaste pour le calcul numérique. Pour éviter cela, nous avons choisi le comportement d'un patin un peu particulier pour lequel l'expression de la contrainte due à la fragmentation est :

$$\sigma_f(\varepsilon) = \sigma_0 \times (1 - \exp(-A \times \varepsilon)) \quad \text{Équation 155}$$

La Figure 130 ci dessous représente l'allure de ce comportement :

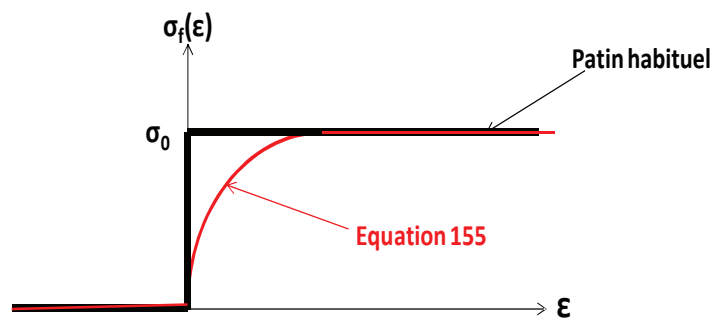


Figure 130 : Comparaison entre le comportement habituel d'un patin et celui utilisé dans le modèle

L'écriture de cette contrainte est directement inspirée des travaux de Séguela et *al* [171]. En effet les auteurs avaient considéré, dans le cadre de petites déformations sur des polymères semi-cristallins soumis à des cycles de charges, une fonction d'endommagement. Cependant contrairement à notre étude, leur calcul était basé non pas sur la contrainte mais exprimé en termes de module compte tenu des faibles déformations étudiées. De plus, nous considérerons ici un endommagement dès les plus faibles déformations, et non pas à partir du seuil d'écoulement plastique. On peut rajouter que cette expression a aussi été utilisée par Duffo et *al* [172] pour modéliser le comportement élongationnelle d'un polypropylène à des températures similaires aux nôtres.

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

Le paramètre σ_0 représente la contrainte limite que peut engendrer la fragmentation des cristaux tandis que le paramètre A prend en compte la courbure de la contrainte en fonction de la déformation plastique du film. Ce paramètre peut donc être considéré comme un indicateur du taux de fragmentation. L'ajustement de ces deux paramètres est effectué, pour chaque condition de sollicitations (température et/ou vitesse), par une régression des moindres carrés sur le logarithme de la contrainte.

L'expression globale du modèle devient :

$$\sigma_e(t) = \int_0^t m(s) \left[e^{2\dot{\varepsilon}s} - e^{\dot{\varepsilon}s} \right] ds + G(t) \left[e^{2\dot{\varepsilon}t} - e^{\dot{\varepsilon}t} \right] \times (1 - X_c) + \sigma_f(\varepsilon) X_c \quad \text{Équation 156}$$

Les contributions en contrainte des phases amorphe (premier membre) et cristalline (deuxième membre) sont pondérées par le taux de cristallinité du film à la température de déformation. Les taux de cristallinité utilisés pour nos calculs sont synthétisés dans le Tableau 10.

Température de déformation (°C)	Taux de cristallinité X_c (%)
$110^\circ\text{C} \leq T_{\text{def}} < 130^\circ\text{C}$	34.7
140°C	33.7
150°C	30

Tableau 10 : Taux de cristallinité en fonction de la température de déformation pour le film PP1

En comparant une courbe expérimentale pour le film PP1 déformé à 110°C ($\dot{\varepsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$) avec le modèle et les paramètres A et σ_0 ajustés, nous pouvons constater que pour de faibles déformations, le modèle prédit correctement la contrainte. En revanche, dès lors que la déformation devient plus importante, le modèle sous-estime fortement la contrainte (cf. Figure 132, trait plein).

Il convient de noter que le film PP1 présente un durcissement structural sous contrainte responsable d'une augmentation de la contrainte à partir d'une certaine déformation (estimée pour ε compris entre 0.5 et 1). Ce durcissement peut être lié dans certains cas à une cristallisation sous contrainte. Ceci a été mis en évidence notamment par Billon, Gorlier et Haudin [173] sur un PET initialement amorphe cristallisant sous une déformation uni-axiale pour une température supérieure à sa température de transition vitreuse. Ils ont montré que ce durcissement apparaît dès le début de la cristallisation du polymère. Diverses études sur

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

l'influence d'une déformation uni-axiale sur la cristallisation d'un PP ont été réalisées [174] mais bien souvent le matériau est initialement à l'état fondu et la cristallisation s'effectue après la déformation du polymère. Plus récemment, Bischoff-White et *al.*[175] ont montré qu'une déformation uni-axiale minimale était nécessaire pour faire cristalliser en condition isotherme un PP préalablement fondu.

Cependant comme démontré précédemment dans notre étude, le taux de cristallinité du film est quasiment constant. Ce durcissement structural apparaît clairement pour des déformations correspondant au début de la réorientation de la phase cristalline et donc au début de la formation de fibrille au sein du matériau. Il est donc nécessaire pour prédire correctement la contrainte aux fortes déformations de prendre en compte dans le calcul, l'apparition de ces structures fibrillaires. Il est en effet concevable que l'étirage de ces entités cristallines parallèlement à leur direction principale génère une augmentation de la contrainte importante car dirigée dans la direction de la chaîne macromoléculaire.

Ce phénomène peut être modélisé comme un ressort placé en parallèle du modèle précédemment utilisé représentant la contrainte élastique due à la déformation des fibrilles (cf. Figure 131).

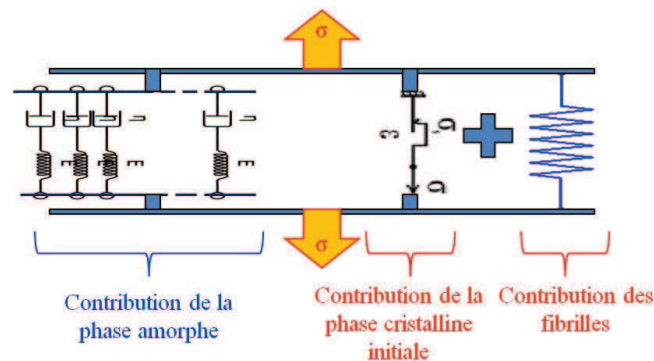


Figure 131 : Représentation schématique du modèle empirique deux phases modifiés.

Dans le second membre de l'équation constitutive du nouveau modèle, nous pourrions ajouter à la fonction de fragmentation $\sigma_f(\epsilon)$, une fonction représentative de l'apparition et de la déformation des fibrilles. Etant donné que nous estimons que notre matériau ne cristallise pas sous la contrainte, la variation du taux de cristallinité avec la déformation sera considérée comme nulle. La variation du taux de cristaux fragmentés au cours de la déformation est « compensée » par le taux de création de fibrilles.

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

Nous avons également démontré par WAXD que le taux de création des fibrilles est une fonction de la déformation, ainsi nous introduirons dans le modèle la fonction de création de fibrilles $f(\varepsilon)$:

$$f(\varepsilon) = 1 - \exp(-K \varepsilon^n) \quad \text{Équation 157}$$

Cette fonction tend vers 0 lorsque la déformation est nulle car pour cette déformation, aucune fibrille n'a été formée et tend vers 1 lorsque toutes ces entités sont créées. Evidemment, la création de fibrilles se faisant au détriment des lamelles cristallines initiales, le terme de fragmentation initialement introduit doit être pondéré par $(1-f(\varepsilon))$ pour tenir compte de la disparition de ces lamelles initiales.

$$\sigma_e(t) = \int_0^t m(s) \left[e^{2\dot{\varepsilon}s} - e^{\dot{\varepsilon}s} \right] ds + G(t) \left[e^{2\dot{\varepsilon}t} - e^{\dot{\varepsilon}t} \right] \times (1 - X_c) + \sigma_f(\varepsilon) \times X_c \times (1 - f(\varepsilon)) + f(\varepsilon) \times E \times X_c \times \varepsilon$$

$$\text{Équation 158}$$

L'élasticité cristalline E considérée pour ces fibrilles peut légitimement être assimilée au module d'un monocristal de polypropylène. Dans la littérature diverses valeurs sont mentionnées [176, 177] et toutes sont de l'ordre de 40 GPa.

En conservant, pour chaque condition de sollicitation, les paramètres A et σ_0 déterminés précédemment, il suffit dès lors d'ajuster par la méthode des moindres carrés les valeurs de K et n .

Il convient également de noter qu'afin de ne pas introduire de discontinuité au sein de notre modèle, nous avons multiplié, pour le terme concernant les fibrilles, le module du cristal par la déformation totale ε . Or nous aurions dû en réalité le multiplier par $\varepsilon - \varepsilon_a$ où ε_a représente la déformation à partir de laquelle apparaissent réellement ces fibrilles. Cependant, avec la fonction d'apparition des fibrilles utilisées (Equation 158), il n'y a pas d'unicité de ε_a , ce qui rend cette correction impossible.

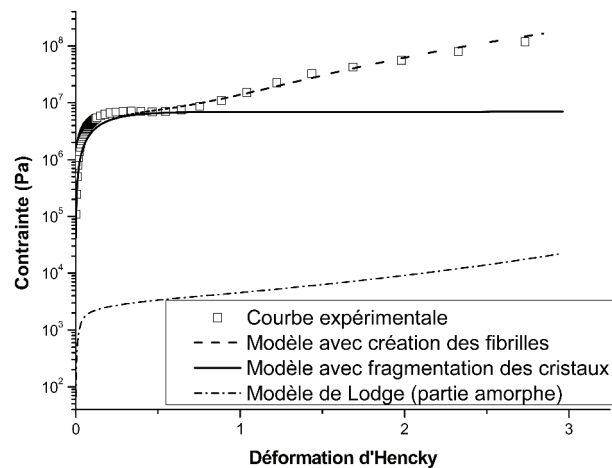


Figure 132 : Comparaison pour le film PP1 déformé à 110°C et à une vitesse de $0.1s^{-1}$ entre le modèle comportant uniquement la phase amorphe, la phase amorphe et le patin et le modèle complet

En comparant les résultats expérimentaux obtenus avec ceux calculés avec ce modèle prenant en compte la création de fibrilles et le modèle précédent (Equation 156), nous pouvons constater une forte amélioration des prédictions aux fortes déformations (cf. Figure 132). Ce modèle semi-empirique nous permet de prendre en compte le phénomène de durcissement structural lié à la création de fibrilles orientées parallèlement à la direction de tirage. Cette démarche est réalisable avec le même succès pour différentes températures de déformation (i.e de 110°C à 150°C dans notre cas), comme l'indique la Figure 133.

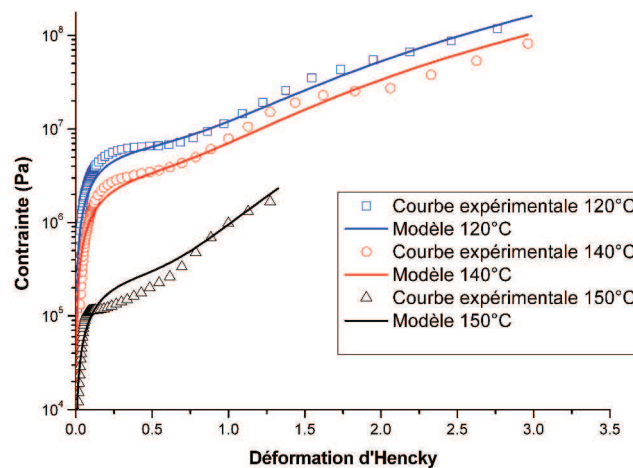


Figure 133 : Comparaison entre le modèle semi-empirique et les expériences de rhéologie élongationnelle réalisées à différentes températures pour le film PP1 (vitesse de déformation : $0.1s^{-1}$).

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

Cependant il faut reconnaître que la fonction de création des fibrilles $f(\varepsilon)$ ajustée (K et n) reste très faible par rapport à l'évolution de la fonction d'Hermans pour ce film déformé à 110°C et pour une vitesse de déformation de 0.1s^{-1} (cf. Figure 124). En effet pour une déformation d'Hencky de 2, cette fonction d'Hermans f_c tend vers 0.8 signifiant que la plupart des mailles cristallines sont orientées selon la direction d'étirage et donc que la majeure partie des fibrilles a été constituée. Or pour une même valeur de la déformation, la valeur de $f(\varepsilon)$ obtenue est de 10^{-3} ($\ll 1$) est loin de tendre vers 1. Ce résultat n'est pas très satisfaisant car il remet en question les hypothèses du modèle. A ce propos plusieurs remarques peuvent être faites. Tout d'abord, nous avons surestimé le module des fibrilles en l'assimilant à celui d'un monocristal. De plus, comme cela a déjà été indiqué, ce module est multiplié par la déformation totale sans prendre en compte le fait que les fibrilles ne peuvent être étirées qu'après leur apparition. Dans tous les cas, cela conduit à une surestimation du terme de contrainte lié à ces fibrilles qui serait alors compensé par une sous-estimation de la fonction $f(\varepsilon)$.

Il n'en reste pas moins que le modèle décrit de manière satisfaisante les courbes expérimentales à différentes températures, il est intéressant d'exprimer les différents facteurs en fonction de la température et de la vitesse de déformation. Il apparait rapidement que les paramètres A , σ_0 , K , et n sont indépendants de la vitesse de sollicitation dans la gamme de vitesses étudiée (0.1 à 5s^{-1}). Le paramètre n est quant à lui également indépendant de la température. Nous le considérerons comme constant et sa valeur a été fixée à 2. Les lois de variations des autres paramètres en fonction de la température sont exprimés sous une forme de type Arrhenius.

Dans un premier temps, nous avons utilisé les résultats obtenus à toutes les températures, y compris 150°C pour décrire l'évolution des paramètres. Les relations obtenues sont :

$$\begin{aligned}\log(A) &= 8.8 \times 10^2 \times \frac{1}{T} - 1.5 \\ \log(\sigma_0) &= 4.5 \times 10^3 \times \frac{1}{T} - 4.3 \\ \log(K) &= 3.3 \times 10^3 \times \frac{1}{T} - 11.9\end{aligned}\tag{Equation 159}$$

Avec T en Kelvin, σ_0 en Pa.

Cependant, en considérant les lois d'évolution des paramètres A , σ_0 et K de l'équation précédente, $n=2$ et $E=40\text{GPa}$, la modélisation (Figure 134) donne lieu à des résultats défectueux pour les différentes températures de déformation avec $\dot{\varepsilon}=0.1\text{s}^{-1}$. En effet pour une

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

température de 110°C, la prédiction du modèle est assez fidèle à la courbe obtenue expérimentalement. En revanche, le modèle sous-estime la contrainte pour une température de 130°C contrairement au cas d'une déformation à 150°C. Cette différence dans la qualité de prédiction du modèle est principalement due au fait de la chute des propriétés mécaniques du film à 150°C.

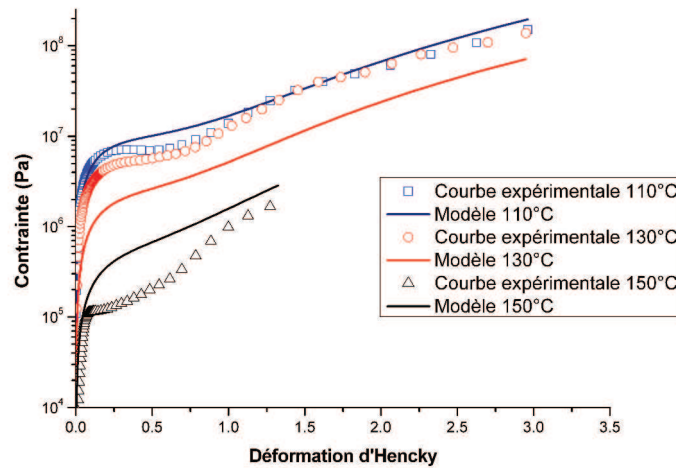


Figure 134 : Comparaison entre le modèle (paramètres A,B et K exprimés en $1/T$) et les courbes expérimentales. La vitesse de déformation est de $0.1s^{-1}$

En effet, comme nous l'avons déjà précisé, à cette température le film PP1 est partiellement fondu et sa cristallinité est susceptible d'évoluer pendant l'expérience. Cette instabilité est difficile à prendre en compte dans le modèle et cela conduit à surestimer l'effet de la température sur les paramètres. Il nous a donc semblé pertinent d'ajuster de nouveau l'effet de température sur ces paramètres, mais sans prendre en compte la température de 150°C comme indiqué sur la Figure 135.

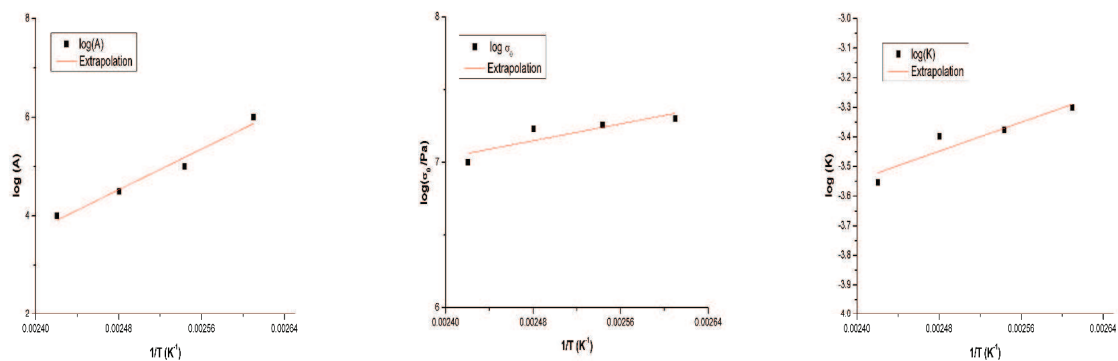


Figure 135 : Evolution des paramètres A, σ_0 et K en fonction de $1/T$

Les relations entre la température et les paramètres deviennent alors :

$$\begin{aligned}\log(A) &= 9.1 \times 10^2 \times \frac{1}{T} - 1.6 \\ \log(\sigma_0) &= 1.4 \times 10^3 \times \frac{1}{T} + 3.5 \\ \log(K) &= 1.2 \times 10^3 \times \frac{1}{T} - 6.5\end{aligned}\quad \text{Équation 160}$$

La Figure 136 montre les nouvelles prédictions du modèle qui sont nettement plus en accord avec les résultats expérimentaux (sauf évidemment pour 150°C).

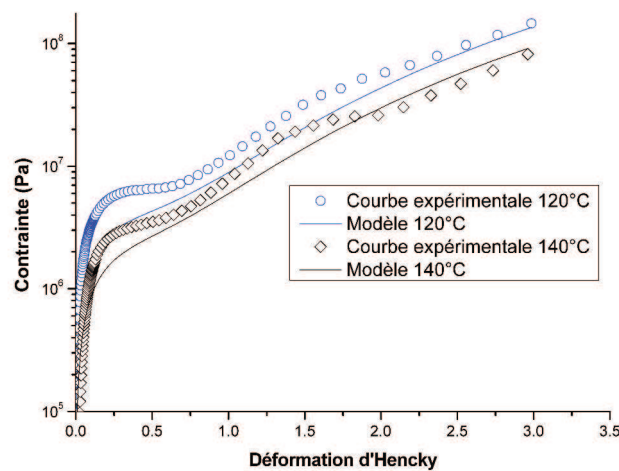


Figure 136 : Comparaison entre le modèle (paramètres A,B et K exprimés en 1/T sans tenir compte des résultats à 150°C) et les courbes expérimentale. La vitesse de déformation est de 0.1s⁻¹

Ainsi, il a été introduit dans le modèle l'effet de température sur la fragmentation des lamelles cristallines d'une part et sur l'apparition des fibrilles d'autre part. Evidemment, il serait intéressant d'étudier plus en profondeur la physique de ces phénomènes pour affiner le modèle. Néanmoins, nous disposons ici d'un cadre semi-empirique permettant de prédire assez fidèlement le comportement.

4. Application au cas du film PET2 :

Il est nécessaire de savoir si le modèle présenté précédemment est uniquement valable dans le cas de la modélisation du film PP1 où si sa forme est susceptible de s'adapter au comportement mécanique d'un autre film semi-cristallin. C'est pourquoi, nous avons appliqué notre modèle au film PET2 dont la caractérisation est disponible en annexe2. La valeur du paramètre E utilisée est de 120GPa [178, 179]. La valeur de n est comme dans le cas du film

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

PP1 considérée comme constante et fixée à 3. Les valeurs des autres paramètres sont exprimées sous la forme d'une expression de type Arrhenius :

$$\begin{aligned}\log(A) &= 4.9 \times 10^2 \times \frac{1}{T} - 2.6 \\ \log(B) &= 4.8 \times 10^2 \times \frac{1}{T} + 8.8 \\ \log(K) &= 9.2 \times 10^1 \times \frac{1}{T} - 3.2\end{aligned}\quad \text{Équation 161}$$

Les déformations ont été réalisées de 140°C à 200°C. Au delà de cette température, le retrait important dû au biétirage séquentiel subi par le film engendre sa rupture avant même sa déformation. Ainsi les déformations sont effectuées à des températures très inférieures à la température de fusion ce qui ne conduit pas à surestimer l'effet de température sur les paramètres (comme c'était le cas pour le film PP1 lorsque nous avons utilisé les résultats à 150°C). Donc, dans notre cas, les propriétés mécaniques du film PET2 ne s'effondrent pas et restent peu sensibles à la température. C'est pourquoi la prédiction du modèle appliqué à ce film donne de bon résultat sur toute la gamme en température de l'étude (cf. Figure 137 et Figure 138).

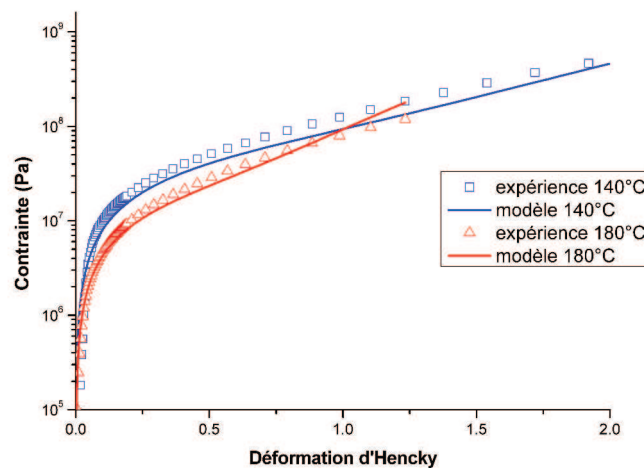


Figure 137 : Film PET2 : Modélisation du comportement mécanique pour une déformation uni-axiale à 0.1s⁻¹ à différentes températures.

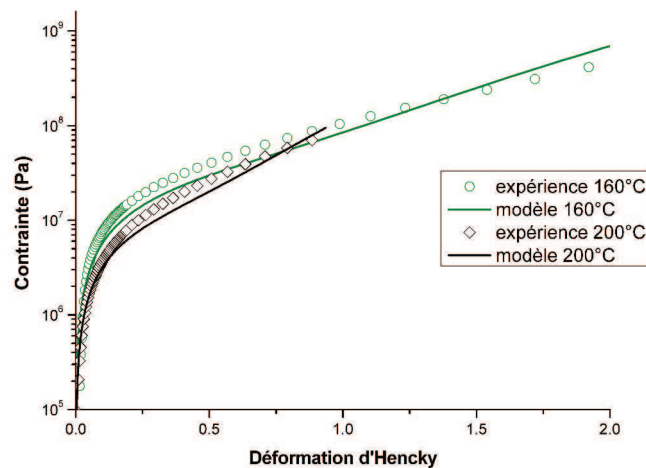


Figure 138 : Film PET2 : Modélisation du comportement mécanique pour une déformation uni-axiale à 0.1s^{-1} à différentes températures

Outre sa validité sur plusieurs polymères semi-cristallins, l'un des grands avantages de ce modèle est d'être facilement modulable. Ainsi dans le cas d'un film présentant une structure fibrillaire et déformé de manière uni-axiale et parallèle à la direction des fibrilles, la partie du calcul comportant le patin pourra être négligée. En perspective, il est possible d'adapter ce modèle à un film pouvant cristalliser sous contrainte en ne considérant plus la variation du taux de cristallinité en fonction de la déformation comme nul mais en incluant dans le modèle une cinétique de cristallisation sous contrainte adaptée à la sollicitation mécanique appliquée.

IV. Conclusions :

La compréhension de l'évolution de la phase cristalline au cours de la déformation est essentielle afin de modéliser le comportement thermomécanique des films semi-cristallins. Au cours d'une sollicitation uni-axiale à l'état caoutchoutique, la phase cristalline d'un film semi-cristallin change et tend à s'orienter parallèlement à la direction d'étirage pour des températures inférieures à celles de début de fusion de cette phase. Ainsi un film présentant une isotropie d'orientation, devient anisotrope après déformation. Cette transition est régie en fonction de la température par le passage d'une structure sphérolitique à une structure de type fibrillaire. Les mécanismes de transformation sont fonctions de la température mais il apparaît clairement que pour des températures de déformation faibles, la réorientation de la phase cristalline passe par une étape de rupture ou de fragmentation des cristaux. Ceci, après réorientation des cristaux génère un durcissement structural sous contrainte.

En revanche dans le cas du film PP1, dès lors que la déformation s'effectue à une température pour laquelle une partie de la phase cristalline commence à fondre, la déformation n'influe plus sur l'orientation de la phase cristalline qui reste isotrope du moins dans les conditions de déformations étudiées. Le phénomène de fusion/recristallisation est le mode principal de transformation pour cette gamme de température. La cristallisation s'effectue manifestement après que l'échantillon a été retiré du four du rhéomètre. La structure demeure sphérolitique, et il est même possible de former un peu de phase β à fortes vitesses de déformations.

Lorsque le film semi-cristallin présente une anisotropie initiale d'orientation (film PP2), l'évolution de l'orientation de cette phase dépend fortement de la direction de sollicitation. Ainsi lorsque le film est déformé suivant une direction parallèle à la direction d'orientation de la phase cristalline, l'orientation cristalline demeure inchangée et la déformation à rupture du film reste faible ; les courbes contrainte/déformation indiquent un fort durcissement structural sous contrainte. Lorsque la déformation est réalisée de manière orthogonale à la direction d'orientation de la phase cristalline, cette dernière tend à se réorienter de manière parallèle à la direction de tirage. Ainsi la déformation à rupture est nettement supérieure dans ce cas.

La modélisation du comportement thermomécanique des films semi-cristallin a été réalisée en découplant les contributions à la contrainte de la phase amorphe et de la phase cristalline.

Chapitre 5 : Evolution de la phase cristalline sous déformation et modélisation du comportement des matériaux semi-cristallins

Ainsi la contribution de la phase amorphe a été réalisée avec un modèle de Lodge. La modélisation de la contrainte due à la phase cristalline a été effectuée en plaçant en parallèle un patin et un ressort. Ces deux entités permettent respectivement de simuler la fragmentation de la phase cristalline initiale comme constaté expérimentalement sur le film PP1 et également la création de fibrilles orientées selon la direction de sollicitation. Le modèle développé est applicable à plusieurs polymères et présente une grande flexibilité. Lorsque les prédictions sont faites pour des températures restant inférieures à la température de fusion, ce modèle prédit remarquablement le comportement et l'effet de température. Néanmoins les performances du modèle sont plus limitées pour des températures auxquelles la fusion du matériau se produit, rendant celui-ci thermiquement évolutif au cours des mesures de contraintes élongationnelles elles-mêmes, ce qui conduit à une importante incertitude expérimentale.

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'étude de l'évolution de la morphologie des films thermoplastiques, destinés à la décoration, est essentielle en vue de modéliser leurs comportements thermomécaniques dans des procédés de déformations industriels tels que le thermoformage ou le surmoulage. La famille de matériaux utilisés est vaste comprenant aussi bien des films semi-cristallins que des films amorphes.

Nous avons caractérisé mécaniquement, thermiquement et morphologiquement les films afin d'obtenir des informations nécessaires à l'optimisation des paramètres des procédés industriels de déformation mais également dans le but de modéliser leurs comportements thermomécaniques.

Nous avons montré que les propriétés mécaniques des films amorphes chutaient rapidement après le passage de la température vitreuse et mais également qu'ils présentaient un retrait important. Les films commerciaux, malgré leur comportement isotrope à température ambiante, ne sont donc pas à l'équilibre et possèdent une orientation moléculaire plus ou moins importante dans le plan du film en fonction de leur procédé de fabrication.

Dans un premier temps, en vertu de cette isotropie, ces films, déformés à l'état caoutchoutique, peuvent être modélisés par des modèles liquides intégraux. La détermination classique des paramètres matériaux par rhéologie en cisaillement et le calcul d'un spectre des temps de relaxation dans la zone terminale ont permis de modéliser dans un premier temps leurs comportements mécaniques. Avec cette approche, la prédiction de leurs comportements mécaniques par le modèle de Lodge engendre une sous-estimation importante de la contrainte élongationnelle et plus particulièrement pour des températures de déformation proches de la température de transition vitreuse. L'utilisation de modèles plus complexe tels que des modèles de type K-BKZ n'est donc pas pertinente. Il est cependant possible d'améliorer les prédictions du modèle pour ces températures en utilisant un spectre des temps de relaxation couvrant également la zone de transition et le plateau vitreux. La courbe maîtresse est alors réalisée en couplant les données provenant de la rhéologie dynamique avec celles obtenues en DMA. Cette approche permet de prendre en compte l'effet de la température sur le comportement mécanique des films amorphes isotropes. Ce point est essentiel au vu du fort gradient thermique en surface des films lors de la phase de chauffage avant leur déformation

dans les procédés industriels. Malgré la sous-estimation de la contrainte par le modèle de Lodge, l'utilisation de modèles plus sophistiqués tel que le modèle MSF est intéressante du fait de la prise en compte par ce dernier de la configuration de la chaîne (branchée, linéaire...). Bien que ce modèle soit basé sur le principe de reptation, la prise en compte des temps courts provenant de la zone de transition permet là encore une amélioration de la prédiction pour des températures de déformation proches de la température de transition vitreuse.

Les films commerciaux étudiés présentent tous un comportement mécanique isotrope dans le plan du film, il est cependant intéressant d'étudier un film présentant une forte anisotropie et de modéliser cette particularité. L'anisotropie de ce film a été générée par le fort ratio d'étirage uni-axial lors du procédé de fabrication. Cet étirage peut être perçu comme une déformation équivalente ayant eu lieu avant la déformation en rhéologie élongationnelle. La cinétique de cette déformation peut être discutée et plusieurs hypothèses ont été envisagées. La modélisation de cette anisotropie a été effectuée par le modèle de Lodge en introduisant dans le tenseur de Finger une modification de la déformation d'Hencky. Cette approche permet une bonne modélisation de l'anisotropie aux fortes déformations bien qu'aux faibles déformations la qualité de la prédiction soit moindre. De plus, il est envisageable d'appliquer cette méthodologie à des films bi-étirés.

Pour les films semi-cristallins, la chute des propriétés mécaniques intervient principalement à proximité de la température de fusion. A température ambiante l'orientation de la phase cristalline joue un rôle prépondérant. En effet, une anisotropie d'orientation cristalline conduit à une anisotropie de comportement mécanique et réciproquement. De plus l'orientation de la phase cristalline est susceptible d'évoluer lorsque le film est déformé à l'état caoutchoutique. Ainsi une structure sphérolitique, générant un comportement isotrope et une orientation équilibrée dans le plan du film peut conduire pour des températures inférieures à la température de fusion sous une déformation uni-axiale, à une structure de type fibrillaire. La structure fibrillaire formée est orientée selon la direction d'étirage. Les mécanismes de transformation des structures cristallines sont difficiles à déterminer, il apparaît cependant qu'ils soient fonction de la température et que le passage d'une structure sphérolitique vers une structure fibrillaire s'effectue par rupture ou fragmentation des cristaux puis réorientation dans la direction de déformation. Cette dernière phase est à l'origine du phénomène de durcissement structural sous contrainte.

Lorsque la déformation est réalisée sur un film présentant une anisotropie d'orientation initiale, la direction de sollicitation élongationnelle est prédominante. Lorsque la sollicitation mécanique est réalisée orthogonalement à la direction d'orientation de l'axe c de la phase cristalline (direction des chaînes), cette dernière tend à se réorienter parallèlement à la direction de tirage. Ceci conduit à une importante zone de déformation plastique du matériau. Au contraire, lorsque la déformation est générée parallèlement à la direction d'orientation de la chaîne macromoléculaire, aucune réorientation ne se produit et le comportement mécanique du film est de type fragile.

Au vu de ces éléments, la modélisation du comportement mécanique des films semi-cristallins est complexe et ne peut pas être réalisée par les modèles liquides utilisés dans le cas des films amorphes. Ainsi un modèle semi-empirique a été développé, en découplant les contributions en contrainte de la phase amorphe et de la phase cristalline et permettant de prendre en compte l'évolution structurale au cours de la déformation et ces conséquences sur la contrainte. Notre souci, dans l'élaboration de ce modèle, était d'obtenir une prédiction qui soit correcte sur une large gamme de déformation en considérant l'effet de la température. La modélisation de la partie amorphe est effectuée par le modèle de Lodge. La modélisation de la partie cristalline est fondée sur des observations expérimentales. Aux faibles déformations, la fragmentation des cristaux est modélisée par un patin tandis qu'une fonction permet, aux fortes déformations, de prendre en compte la formation des fibrilles. Ce modèle permet une bonne prédiction du comportement thermomécanique des films semi-cristallins déformés à l'état caoutchoutique, sauf dans la gamme de fusion. De plus ; il est adaptable à diverses natures de polymères.

Contrairement aux modèles de la littérature permettant la prédiction aux grandes déformations, notre modèle permet de corréliser la variation de la contrainte avec l'évolution structurale du matériau et de prendre en compte explicitement l'effet de température, ce qui n'apparaît que dans les modèles habituellement destinés à la prédiction de petites déformations.

En perspective, nous pourrions tout d'abord extrapoler la méthodologie de caractérisation des films utilisée dans cette étude aux films amorphes complexés. Il serait intéressant de comparer les prédictions des modèles liquides pour les films amorphes avec d'autres modèles utilisés dans des applications de type thermoformage tels que les modèles viscoplastique ou hyper-

élastique. L'amélioration de la forme de la pré-déformation équivalente utilisée pour la modélisation des films amorphes anisotrope est également une voie possible.

Il serait judicieux de tester le modèle pour les films semi-cristallins dans le cadre de déformation bi-axiale et de comparer les résultats des calculs avec des mesures réalisées sur des pièces fabriquées sur les lignes pilotes. Il conviendrait aussi de d'exprimer ce modèle sous forme intégrale afin d'éviter les discontinuités dans le calcul de la contrainte. Il est également envisageable d'appliquer ce modèle à des films présentant une anisotropie d'orientation cristalline. Enfin le passage de ce modèle unidimensionnel vers un modèle 3D est essentiel pour les applications visées.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

1. Jammet, J.C. (1998) *Thermoformage*. Technique de l'ingénieur **AM3660**.
2. Koscher, E., *Effet du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : Aspects cinétiques et morphologiques*, in *Matériaux polymères et composite*. 2002, Université Claude Bernard Lyon 1: Lyon. p. 173.
3. G.Natta , P.C., *Crystal structure of new type of polypropylene*. Atti Accad. Nazl.Lincei-Memorie, 1955. **4**: p. 73.
4. G.Natta , P.C., *Structure and properties of isotactic polypropylene*. Nuovo Cimento Suppl., 1960. **15**: p. 40.
5. S.Z.D Cheng, J.J.J., J. Rodriguez, ed. *Crystalline structure of polypropylene homo- and copolymers*. In : *Polypropylene : Structure and Morphology*. 1995, Chapman et Hall.
6. Hikosaka, M. and T. Seto, *ORDER OF MOLECULAR CHAINS IN ISOTACTIC POLYPROPYLENE CRYSTALS*. Polymer Journal, 1973. **5**(2): p. 111-127.
7. Mencik, Z., *CRYSTAL-STRUCTURE OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE*. Journal of Macromolecular Science-Physics, 1972. **B 6**(1): p. 101-&.
8. Binsberg, F.I and B.G.M. Delange, *MORPHOLOGY OF POLYPROPYLENE CRYSTALLIZED FROM MELT*. Polymer, 1968. **9**(1): p. 23-&.
9. Norton, D.R. and A. Keller, *THE SPHERULITIC AND LAMELLAR MORPHOLOGY OF MELT-CRYSTALLIZED ISOTACTIC POLYPROPYLENE*. Polymer, 1985. **26**(5): p. 704-716.
10. Lotz, B., *alpha and beta phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics 'phase reentrancy' in polymer crystallization*. Polymer, 1998. **39**(19): p. 4561-4567.
11. Dorset, D.L., et al., *Isotactic polypropylene, beta-phase: a study in frustration*. Polymer, 1998. **39**(25): p. 6331-6337.
12. Li, J.X. and W.L. Cheung, *Conversion of growth and recrystallisation of beta-phase in doped iPP*. Polymer, 1999. **40**(8): p. 2085-2088.
13. Stocker, W., et al., *Epitaxial crystallization and AFM investigation of a frustrated polymer structure: Isotactic poly(propylene), beta phase*. Macromolecules, 1998. **31**(3): p. 807-814.
14. Koscher, E. and R. Fulchiron, *Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics*. Polymer, 2002. **43**(25): p. 6931-6942.
15. Varga, J. and J. KargerKocsis, *DIRECT EVIDENCE OF ROW-NUCLEATED CYLINDRITIC CRYSTALLIZATION IN GLASS FIBER-REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES*. Polymer Bulletin, 1993. **30**(1): p. 105-110.
16. Varga, J. and J. KargerKocsis, *Rules of supermolecular structure formation in sheared isotactic polypropylene melts*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1996. **34**(4): p. 657-670.
17. Wu, C.M., M. Chen, and J. Karger-Kocsis, *Micromorphologic feature of the crystallization of isotactic polypropylene after melt-shearing*. Polymer Bulletin, 1998. **41**(4): p. 493-499.
18. Meille, S.V., S. Bruckner, and W. Porzio, *GAMMA-ISOTACTIC POLYPROPYLENE - A STRUCTURE WITH NONPARALLEL CHAIN AXES*. Macromolecules, 1990. **23**(18): p. 4114-4121.
19. Meille, S.V., et al., *STRUCTURE OF BETA-ISOTACTIC POLYPROPYLENE - A LONG-STANDING STRUCTURAL PUZZLE*. Macromolecules, 1994. **27**(9): p. 2615-2622.

20. Varga, J., *SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(10): p. 2557-2579.
21. Angeloz, C., et al., *Crystallization of isotactic polypropylene under high pressure (gamma phase)*. Macromolecules, 2000. **33**(11): p. 4138-4145.
22. K. Mezghani, P.J.P., *Solidification and melting of isotactic polypropylene*, in *Conférence ANTEC*. 1995. p. 1492-1496.
23. Bruckner, S. and S.V. Meille, *NON-PARALLEL CHAINS IN CRYSTALLINE GAMMA-ISOTACTIC POLYPROPYLENE*. Nature, 1989. **340**(6233): p. 455-457.
24. G.Natta, P.C., M. Peraldo, *Smectic mesomorphic form of isotactic polypropylene*. Rend. Accad. Naz. Lincei, 1959(26).
25. Natta, G., *PROGRESS IN THE STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION*. Makromolekulare Chemie, 1960. **35**: p. 94-131.
26. McAllister, P.B., T.J. Carter, and R.M. Hinde, *STRUCTURE OF QUENCHED FORM OF POLYPROPYLENE*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1978. **16**(1): p. 49-57.
27. Androsch, R., et al., *Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene)*. Polymer, 2010. **51**(21): p. 4639-4662.
28. Zia, Q., et al., *Morphology, reorganization and stability of mesomorphic nanocrystals in isotactic polypropylene*. Polymer, 2006. **47**(24): p. 8163-8172.
29. Mileva, D., et al., *Temperature of Melting of the Mesophase of Isotactic Polypropylene*. Macromolecules, 2009. **42**(19): p. 7275-7278.
30. Zia, Q., H.J. Radusch, and R. Androsch, *Direct analysis of annealing of nodular crystals in isotactic polypropylene by atomic force microscopy, and its correlation with calorimetric data*. Polymer, 2007. **48**(12): p. 3504-3511.
31. Zia, Q., H.J. Radusch, and R. Androsch, *Deformation behavior of isotactic polypropylene crystallized via a mesophase*. Polymer Bulletin, 2009. **63**(5): p. 755-771.
32. Qiu, J., et al., *Deformation-induced highly oriented and stable mesomorphic phase in quenched isotactic polypropylene*. Polymer, 2007. **48**(23): p. 6934-6947.
33. R. de P. Daubenay, C.W.B., *The crystal structure of poly(ethylene terephthalate)*. Proc. Roy. Soc., 1954: p. 531-542.
34. M. Cakmak, J.L.W., J.E Spruiell, *Dynamics of stretch blow molding poly(ethylene terephthalate)*. 1984, Antec: New Orleans, Louisianne. p. 920-923.
35. K.M. Gupte, H.M., J.M. Shultz, ed. *Microstructure rearrangement during the heat-treatment of melt-drawn poly(ethylene terephthalate) fibers*. Journal of Polymer Science, ed. P.p. edition. Vol. 21. 1983. 1927-1953.
36. Goschel, U., *2-DIMENSIONAL SMALL-ANGLE X-RAY-SCATTERING STUDIES ON ORIENTED POLY(ETHYLENE-TEREPHTHALATE) FILMS*. Polymer, 1995. **36**(6): p. 1157-1165.
37. Lapersonne, P., et al., *UNIAXIAL-PLANAR DEFORMATION OF POLY(ETHYLENE-TEREPHTHALATE) FILMS .1. CHARACTERIZATION OF THE CRYSTALLINE PHASE*. Polymer, 1991. **32**(18): p. 3331-3339.
38. Blundell, D.J., et al., *Characterization of strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) at fast draw rates using synchrotron radiation*. Polymer, 1996. **37**(15): p. 3303-3311.
39. Kawakami, D., et al., *Structural formation of amorphous poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature*. Polymer, 2004. **45**(3): p. 905-918.
40. R. Byron Bird, R.C.A., Ole Hassager, *Dynamics of polymeric liquids*. Second edition ed. Vol. 1. 1987, New York: John Wiley et sons. 650.

41. Coleman, B.D., *On slow flow approximations of fluids with fading memory*. Viscoelasticity and Rheology, ed. Lodge/Renardy/Nohel. 1985: Academic Press.
42. Coleman, B.D. and W. Noll, *FOUNDATIONS OF LINEAR VISCOELASTICITY*. Reviews of Modern Physics, 1961. **33**(2): p. 239-249.
43. Tanner, R., *Engineering rheology*. 1985: Oxford University Press.
44. Lodge, A.S., *Elastics Liquids*. 1964: Academic Press.
45. B.Bernstein, E.A.K., L.J. Zapas, *Elastic Stress-Strain Relations in Perfect Elastic Fluids*. Journal of Rheology, 1965. **9**(1): p. 27-39.
46. Bernstein, B., E.A. Kearsley, and L.J. Zapas, *A STUDY OF STRESS RELAXATION WITH FINITE STRAIN*. Transactions of the Society of Rheology, 1963. **7**: p. 391-410.
47. Bernstein, B., E.A. Kearsley, and L.J. Zapas, *THERMODYNAMICS OF PERFECT ELASTIC FLUIDS*. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section B-Mathematical Sciences, 1964. **B 68**(3): p. 103-&.
48. Wagner, M.H., *ANALYSIS OF TIME-DEPENDENT NONLINEAR STRESS-GROWTH DATA FOR SHEAR AND ELONGATIONAL FLOW OF A LOW-DENSITY BRANCHED POLYETHYLENE MELT*. Rheologica Acta, 1976. **15**(2): p. 136-142.
49. Wagner, M.H., *CONSTITUTIVE ANALYSIS OF UNIAXIAL ELONGATIONAL FLOW DATA OF A LOW-DENSITY POLYETHYLENE MELT*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1978. **4**(1-2): p. 39-55.
50. White, J.L. and N. Tokita, *AN ADDITIVE FUNCTIONAL THEORY OF VISCOELASTIC DEFORMATION WITH APPLICATION TO AMORPHOUS POLYMERS SOLUTIONS AND VULCANIZATES*. Journal of the Physical Society of Japan, 1967. **22**(3): p. 719-&.
51. Wagner, M.H., *NETWORK THEORY OF POLYMER MELTS*. Rheologica Acta, 1979. **18**(1): p. 33-50.
52. Wagner, M.H., *ELONGATIONAL BEHAVIOR OF POLYMER MELTS IN CONSTANT ELONGATION-RATE, CONSTANT TENSILE-STRESS, AND CONSTANT TENSILE FORCE EXPERIMENTS*. Rheologica Acta, 1979. **18**(6): p. 681-692.
53. Wagner, M.H. and S.E. Stephenson, *IRREVERSIBILITY ASSUMPTION OF NETWORK DISENTANGLEMENT IN FLOWING POLYMER MELTS AND ITS EFFECTS ON ELASTIC RECOIL PREDICTIONS*. Journal of Rheology, 1979. **23**(4): p. 489-504.
54. Wagner, M.H. and S.E. Stephenson, *SPIKE-STRAIN TEST FOR POLYMERIC LIQUIDS AND ITS RELEVANCE FOR IRREVERSIBLE DESTRUCTION OF NETWORK CONNECTIVITY BY DEFORMATION*. Rheologica Acta, 1979. **18**(4): p. 463-468.
55. K.Osaki, *Nonlinear viscoelasticity and polymer chain entanglement*. 1988: Ed. Nagasawa.
56. Rolon-Garrido, V.H. and M.H. Wagner, *The damping function in rheology*. Rheologica Acta, 2009. **48**(3): p. 245-284.
57. Laun, H.M., *DESCRIPTION OF NONLINEAR SHEAR BEHAVIOR OF A LOW-DENSITY POLYETHYLENE MELT BY MEANS OF AN EXPERIMENTALLY DETERMINED STRAIN DEPENDENT MEMORY FUNCTION*. Rheologica Acta, 1978. **17**(1): p. 1-15.
58. Papanastasiou, A.C., L.E. Scriven, and C.W. Macosko, *AN INTEGRAL CONSTITUTIVE EQUATION FOR MIXED FLOWS - VISCOELASTIC CHARACTERIZATION*. Journal of Rheology, 1983. **27**(4): p. 387-410.
59. Larson, R.G., *CONSTITUTIVE RELATIONSHIPS FOR POLYMERIC MATERIALS WITH POWER-LAW DISTRIBUTIONS OF RELAXATION-TIMES*. Rheologica Acta, 1985. **24**(4): p. 327-334.

60. Soskey, P.R. and H.H. Winter, *LARGE STEP SHEAR STRAIN EXPERIMENTS WITH PARALLEL-DISK ROTATIONAL RHEOMETERS*. Journal of Rheology, 1984. **28**(5): p. 625-645.
61. Fulchiron, R., V. Verney, and G. Marin, *Determination of the elongational behavior of polypropylene melts from transient shear experiments using Wagner's model*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1993. **48**(1-2): p. 49-61.
62. Doi, M. and S.F. Edwards, *DYNAMICS OF CONCENTRATED POLYMER SYSTEMS .1. BROWNIAN-MOTION IN EQUILIBRIUM STATE*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II, 1978. **74**: p. 1789-1801.
63. Doi, M. and S.F. Edwards, *DYNAMICS OF CONCENTRATED POLYMER SYSTEMS .2. MOLECULAR-MOTION UNDER FLOW*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II, 1978. **74**: p. 1802-1817.
64. Doi, M. and S.F. Edwards, *DYNAMICS OF CONCENTRATED POLYMER SYSTEMS .3. CONSTITUTIVE EQUATION*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II, 1978. **74**: p. 1818-1832.
65. Doi, M. and S.F. Edwards, *DYNAMICS OF CONCENTRATED POLYMER SYSTEMS .4. RHEOLOGICAL PROPERTIES*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II, 1979. **75**: p. 38-54.
66. M.Doï, S.F.E., *The Theory of polymer dynamics*. International series of monographs on physics. 73. 1986, Oxford: Clarendon Press. 391.
67. Gennes, P.G.D., ed. *Scaling Concepts Polymer Systems*. 1979, Cornell University press Ithaca.
68. Kausch, H.-H., et al., *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*, in *Traité des matériaux*, P.P. Romande, Editor. 2001. p. 657.
69. Urakawa, O., et al., *DAMPING FUNCTIONS AND CHAIN RELAXATION IN UNIAxIAL AND BIAxIAL EXTENSIONS - COMPARISON WITH THE DOI-EDWARDS THEORY*. Macromolecules, 1995. **28**(21): p. 7196-7201.
70. Currie, P.K., *CONSTITUTIVE-EQUATIONS FOR POLYMER MELTS PREDICTED BY THE DOI-EDWARDS AND CURTISS-BIRD KINETIC-THEORY MODELS*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1982. **11**(1-2): p. 53-68.
71. Wagner, M.H., *THE NONLINEAR STRAIN MEASURE OF POLYISOBUTYLENE MELT IN GENERAL BIAxIAL FLOW AND ITS COMPARISON TO THE DOI-EDWARDS MODEL*. Rheologica Acta, 1990. **29**(6): p. 594-603.
72. Marrucci, G., *RHEOLOGY OF RODLIKE POLYMERS IN THE NEMATIC PHASE WITH TUMBLING OR SHEAR ORIENTATION*. Rheologica Acta, 1990. **29**(6): p. 523-528.
73. Wagner, M.H. and J. Schaeffer, *CONSTITUTIVE-EQUATIONS FROM GAUSSIAN SLIP-LINK NETWORK THEORIES IN POLYMER MELT RHEOLOGY*. Rheologica Acta, 1992. **31**(1): p. 22-31.
74. Wagner, M.H. and J. Schaeffer, *RUBBERS AND POLYMER MELTS - UNIVERSAL ASPECTS OF NONLINEAR STRESS-STRAIN RELATIONS*. Journal of Rheology, 1993. **37**(4): p. 643-661.
75. M.H Wagner, J.S., *Theo. Applied Rheol. Proc. XIth*, in *International Congress on rheology*. 1992: Belgium. p. 17-21.
76. Wagner, M.H. and J. Schaeffer, *ASSESSMENT OF NONLINEAR STRAIN MEASURES FOR EXTENSIONAL AND SHEARING FLOWS OF POLYMER MELTS*. Rheologica Acta, 1994. **33**(6): p. 506-516.
77. Marrucci, G., *MECHANICAL MODEL FOR RUBBERS CONTAINING ENTANGLEMENTS*. Rheologica Acta, 1979. **18**(2): p. 193-198.
78. Graessley, W.W., *Advances in polymer science*. Vol. 47. 1982.

79. Phan-Thien, N. and R.I.Tanner, *A new constitutive equation derived from network theory*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1977. **2**: p. 353-365.
80. Stephenson, S.E., *Limitations of the Phan-Thien non linear network viscoelastic model*. Rheologica Acta, 1986. **25**: p. 66-68.
81. Phan-Thien, N., *A nonlinear network viscoelastic model*. Journal of Rheology, 1978. **22**: p. 259-283.
82. McLeish, T., *Molecular constitutive equations for a class branched polymers : The POM-POM polymer*. Journal of Rheology, 1997. **42**(1): p. 81-109.
83. D.S.A De Focatiis, C.P.B., *Solid-state predictions for oriented glassy polymer using a combined melt-solid constitutive model*, in *Polymer Processing Society*. 2010: Banff (Canada).
84. Gerlach, C., C.P. Buckley, and D.P. Jones, *Development of an integrated approach to modelling of polymer film orientation processes*. Chemical Engineering Research & Design, 1998. **76**(A1): p. 38-44.
85. Likhtman, A.E., *Simple constitutive equation for linear polymer melts derived from molecular theory: Rolie-Poly equation*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2003. **114**(1): p. 1-12.
86. Sadeghi, F. and P.J. Carreau, *PROPERTIES OF UNIAXIALLY STRETCHED POLYPROPYLENE FILMS*. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2008. **86**(6): p. 1103-1110.
87. Tabatabaei, S.H., P.J. Carreau, and A. Aji, *Structure and properties of MDO stretched polypropylene*. Polymer, 2009. **50**(16): p. 3981-3989.
88. Tabatabaei, S.H., P.J. Carreau, and A. Ajji, *Effect of processing on the crystalline orientation, morphology, and mechanical properties of polypropylene cast films and microporous membrane formation*. Polymer, 2009. **50**(17): p. 4228-4240.
89. Zhou, Y.G., L.S. Turng, and C.Y. Shen, *Morphological Evolution and Orientation Development of Stretched iPP Films: Influence of Draw Ratio*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2010. **48**(11): p. 1223-1234.
90. Lupke, T., et al., *Sequential biaxial drawing of polypropylene films*. Polymer, 2004. **45**(20): p. 6861-6872.
91. Rizzo, P., et al., *Crystalline phase orientation in biaxially stretched isotactic polypropylene films*. Macromolecular Symposia, 2002. **185**: p. 53-63.
92. Kmetty, A., T. Barany, and J. Karger-Kocsis, *Self-reinforced polymeric materials: A review*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(10): p. 1288-1310.
93. Koike, Y. and M. Cakmak, *The influence of molten fraction on the uniaxial deformation behavior of polypropylene: Real time mechano-optical and atomic force microscopy observations*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2006. **44**(6): p. 925-941.
94. Zuo, F., et al., *The role of interlamellar chain entanglement in deformation-induced structure changes during uniaxial stretching of isotactic polypropylene*. Polymer, 2007. **48**(23): p. 6867-6880.
95. Boger, A., et al., *Stress-Induced Changes in Microstructure of a Low-Crystalline Polypropylene Investigated at Uniaxial Stretching*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **112**(1): p. 188-199.
96. Song, Y.H. and N. Nemoto, *Application of an interpenetrating network model to the necking in the microcrystalline region in four annealed isotactic polypropylene films subjected to uniaxial stretching at room temperature*. Polymer, 2006. **47**(1): p. 489-497.

97. Nozue, Y., et al., *Deformation behavior of isotactic polypropylene spherulite during hot drawing investigated by simultaneous microbeam SAXS-WAXS and POM measurement*. *Macromolecules*, 2007. **40**(6): p. 2036-2045.
98. Peterlin, A., *MOLECULAR MODEL OF DRAWING POLYETHYLENE AND POLYPROPYLENE*. *Journal of Materials Science*, 1971. **6**(6): p. 490-&.
99. Galeski, A., *Strength and toughness of crystalline polymer systems*. *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**(12): p. 1643-1699.
100. Lu, X.F. and J.N. Hay, *Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)*. *Polymer*, 2001. **42**(23): p. 9423-9431.
101. Radhakrishnan, J. and A. Kaito, *Structure formation during the isothermal crystallization of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) films*. *Polymer*, 2001. **42**(8): p. 3859-3866.
102. Marco, Y., L. Chevalier, and M. Chaouche, *WAXD study of induced crystallization and orientation in poly(ethylene terephthalate) during biaxial elongation*. *Polymer*, 2002. **43**(24): p. 6569-6574.
103. Kawakami, D., et al., *New insights into lamellar structure development and SAXS/WAXD sequence appearance during uniaxial stretching of amorphous poly(ethylene terephthalate) above glass transition temperature*. *Macromolecules*, 2008. **41**(8): p. 2859-2867.
104. Takayanagi, M., K. Imada, and T. Kajiyama, *MECHANICAL PROPERTIES AND FINE STRUCTURE OF DRAWN POLYMERS* *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART C-POLYMER SYMPOSIUM* 1966(15PC): p. 263.
105. R.Fulchiron, C.Gauthier, and G.Vigier, *Effects of the crystallinity on the Beta-relaxation of Poly(ethylene-terephthalate)*. *Acta Polymer*, 1993. **44**: p. 313-315.
106. van Dommelen, J.A.W., et al., *Micromechanical modeling of the elasto-viscoplastic behavior of semi-crystalline polymers*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2003. **51**(3): p. 519-541.
107. Lai, D.W., I. Yakimets, and M. Guigon, *A non-linear viscoelastic model developed for semi-crystalline polymer deformed at small strains with loading and unloading paths*. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2005. **405**(1-2): p. 266-271.
108. Ayoub, G., et al., *Effects of crystal content on the mechanical behaviour of polyethylene under finite strains: Experiments and constitutive modelling*. *International Journal of Plasticity*, 2011. **27**(4): p. 492-511.
109. Nikolov, S., R.A. Lebensohn, and D. Raabe, *Self-consistent modeling of large plastic deformation, texture and morphology evolution in semi-crystalline polymers*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2006. **54**(7): p. 1350-1375.
110. Breese, D.R. and G. Beaucage, *Modeling the mechanical properties of highly oriented polymer films: A fiber/gel composite theory approach*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2008. **46**(6): p. 607-618.
111. Kytopoulos, V.N., G.D. Bourkas, and E. Sideridis, *Some new operational modes and parameters of stress relaxation for the viscoelastic characterization of solid polymers. III. The area ratio mode and the intrinsic "strain-clock" function*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **87**(2): p. 149-158.
112. Sedighiamiri, A., et al., *Micromechanical Modeling of the Elastic Properties of Semicrystalline Polymers: A Three-Phase Approach*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2010. **48**(20): p. 2173-2184.
113. Strobl, G.R. and W. Hagedorn, *RAMAN-SPECTROSCOPIC METHOD FOR DETERMINING CRYSTALLINITY OF POLYETHYLENE*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1978. **16**(7): p. 1181-1193.

114. Gueguen, O., et al., *A new three-phase model to estimate the effective elastic properties of semi-crystalline polymers: Application to PET*. Mechanics of Materials, 2010. **42**(1): p. 1-10.
115. Chevalier, L. and Y. Marco, *Identification of a strain induced crystallisation model for PET under uni- and bi-axial loading: Influence of temperature dispersion*. Mechanics of Materials, 2007. **39**(6): p. 596-609.
116. Poitou, A., et al., *Crystallization of polymers under strain: from molecular properties to macroscopic models*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2003. **192**(28-30): p. 3245-3264.
117. Phillips, C.O., T.C. Claypole, and D.T. Gethin, *Mechanical properties of polymer films used in in-mould decoration*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. **200**(1-3): p. 221-231.
118. Chen, S.-C., et al., *Study on the thermoforming of PC films used for in-mold decoration*. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2008. **35**(8): p. 967-973.
119. Ferry, J.D., *Viscoelastic properties of polymers*. Third ed. 1980, New York: John Wiley and Sons. 641.
120. *Injection molding reference guide*. 1993: Advanced Process Engineering.
121. Graessley, W.W. and S.F. Edwards, *ENTANGLEMENT INTERACTIONS IN POLYMERS AND THE CHAIN CONTOUR CONCENTRATION*. Polymer, 1981. **22**(10): p. 1329-1334.
122. Benallal, A., et al., *LINEAR VISCOELASTICITY REVISITED - THE RELAXATION FUNCTION OF MONODISPERSE POLYMER MELTS*. Macromolecules, 1993. **26**(26): p. 7229-7235.
123. Leong, Y.W., et al., *The effect of molding conditions on mechanical and morphological properties at the interface of film insert injection molded polypropylene-film/polypropylene matrix*. Polymer Engineering and Science, 2004. **44**(12): p. 2327-2334.
124. Fulchiron, R., V. Verney, and G. Marin, *DETERMINATION OF THE ELONGATIONAL BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE MELTS FROM TRANSIENT SHEAR EXPERIMENTS USING WAGNER MODEL*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1993. **48**(1-2): p. 49-61.
125. Fulchiron, R., *Etude des corrélations entre les caractéristiques moléculaires, le comportement rhéologique en cisaillement et en élongation et l'aptitude au filage du polypropylène*, in *Matériaux macromoléculaires et composites*. 1992, Université Claude Bernard Lyon 1: Lyon. p. 159.
126. Voyiatzis, E., C.J. Tsenoglou, and A.G. Boudouvis, *On Hadamard stability and dissipative stability of the molecular stress function model of non-linear viscoelasticity*. International Journal of Non-Linear Mechanics, 2009. **44**(7): p. 727-734.
127. Currie, P.K., *Constitutive equations for polymer melts predicted by the Doi-Edwards and Curtiss-Bird Kinetic theory models*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1982. **11**: p. 53-58.
128. Yu, K., et al., *3D modeling of dual wind-up extensional rheometers*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2010. **165**(1-2): p. 14-23.
129. Laun, H.M., *PREDICTION OF ELASTIC STRAINS OF POLYMER MELTS IN SHEAR AND ELONGATION*. Journal of Rheology, 1986. **30**(3): p. 459-501.
130. Nishioka, A., et al., *Description of uniaxial, biaxial, and planar elongational viscosities of polystyrene melt by the K-BKZ model*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000. **89**: p. 287-301.

131. Gorlier, E., et al., *Experimental and theoretical study of uniaxial deformation of amorphous poly(ethylene terephthalate) above glass transition temperature*. *Plastics, Rubber and composites*, 2001. **30**(2): p. 48-55.
132. Wagner, M.H. and S.E. Stephenson, *The irreversibility assumption of network disentanglement in flowing polymer melts and its effects on elastic recoil predictions*. *Journal of Rheology*, 1979. **23**(4): p. 489-504.
133. Wagner, M.H., *Elongational behavior of polymer melts in constant elongation-rate, constant tensile stress, and constant tensile force experiments*. *Rheologica Acta*, 1979. **18**(6): p. 681-692.
134. Tanner, R., *The (K)-BKZ*. *Journal of Rheology*, 1988. **32**(7): p. 673-702.
135. De Focatiis, D.S.A., J. Embury, and C.P. Buckley, *Large Deformations in Oriented Polymer Glasses: Experimental Study and a New Glass-Melt Constitutive Model*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2010. **48**(13): p. 1449-1463.
136. Wagner, M.H. and K. Geiger, *The role of the orientation tensor in the rheology of flexible polymers*. *Macromolecular Theory and Simulations*, 1997. **6**(4): p. 703-711.
137. Wagner, M., et al., *Modeling strain hardening of polydisperse polystyrene melts by molecular stress function theory*. *Rheologica Acta*, 2005. **44**(3): p. 235-243.
138. Wagner, M.H., J. Hepperle, and H. Munstedt, *Relating rheology and molecular structure of model branched polystyrene melts by molecular stress function theory*. *Journal of Rheology*, 2004. **48**(3): p. 489-503.
139. Rolon-Garrido, V.H. and M.H. Wagner, *The MSF model: relation of nonlinear parameters to molecular structure of long-chain branched polymer melts*. *Rheologica Acta*, 2007. **46**(5): p. 583-593.
140. Wagner, M.H., S. Kheirandish, and O. Hassager, *Quantitative prediction of transient and steady-state elongational viscosity of nearly monodisperse polystyrene melts*. *Journal of Rheology*, 2005. **49**(6): p. 1317-1327.
141. Rolon-Garrido, V.H., et al., *Modeling non-Gaussian extensibility effects in elongation of nearly monodisperse polystyrene melts*. *Journal of Rheology*, 2006. **50**(3): p. 327-340.
142. Wagner, M.H., et al., *A constitutive analysis of transient and steady-state elongational viscosities of bidisperse polystyrene blends*. *Journal of Rheology*, 2008. **52**(1): p. 67-86.
143. Arroyo, N., M.A. LopezManchado, and F. Avalos, *Crystallization kinetics of polypropylene .2. Effect of the addition of short glass fibres*. *Polymer*, 1997. **38**(22): p. 5587-5593.
144. Wunderlich, B., *Macromolecular physics*. Academic Press Inc. ed. Vol. 1. 1973, New-York.
145. Morales, E., et al., *DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS OF POLYPROPYLENE COMPOSITES BASED ON SURFACE-TREATED SEPIOLITE*. *Polymer Engineering and Science*, 1992. **32**(12): p. 769-772.
146. Ishizuka, O. and K. Koyama, *ELONGATIONAL VISCOSITY AT A CONSTANT ELONGATIONAL STRAIN RATE OF POLYPROPYLENE MELT*. *Polymer*, 1980. **21**(2): p. 164-170.
147. Huang, T.C., et al., *X-RAY-POWDER DIFFRACTION ANALYSIS OF SILVER BEHENATE, A POSSIBLE LOW-ANGLE DIFFRACTION STANDARD*. *Journal of Applied Crystallography*, 1993. **26**: p. 180-184.
148. Cerrada, M.L., et al., *Self-sterilized EVOH-TiO₂ nanocomposites: Interface effects on biocidal properties*. *Advanced Functional Materials*, 2008. **18**(13): p. 1949-1960.

149. Chen, T., et al., *Using in situ synchrotron radiation wide angle X-ray scattering (WAXS) to study CaCO₃ scale formation at ambient and elevated temperature*. Faraday Discussions, 2007. **136**: p. 355-365.
150. Zuo, F., et al., *The role of interlamellar chain entanglement in deformation-induced structure changes during uniaxial stretching of isotactic polypropylene*. Polymer, 2007. **48**: p. 6867-6880.
151. Hermans, P.H., ed. *Contribution to the physics of cellulose*. 1946, Elsevier: Amsterdam.
152. Alexander, L.E., *X-ray diffraction methods in polyer science*. 1969, New York: Wiley. 582.
153. Wilchinsky, Z.W., *MEASUREMENT OF ORIENTATION IN POLYPROPYLENE FILM*. Journal of Applied Physics, 1960. **31**(11): p. 1969-1972.
154. Mendoza, R., et al., *Spatial distribution of molecular orientation in injection molded iPP: influence of processing conditions*. Polymer, 2003. **44**(11): p. 3363-3373.
155. Zhu, P.W., et al., *Orientation distribution of sheared isotactic polypropylene plates through thickness in the presence of sodium benzoate*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(10).
156. Young, R.J., *A dislocation model for yield in polyethylene*. Philosophical Magazine 1974. **30**(1): p. 85-94.
157. Young, R.J., *Screw dislocation model for yield in polyethylene*. Materials forum 1988. **11**: p. 210.
158. Zhu, P.W. and G. Edward, *Orientational distribution of parent-daughter structure of isotactic polypropylene: a study using simultaneous synchrotron WAXS and SAXS*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(19): p. 6459-6467.
159. Seguela, R., *Dislocation approach to the plastic deformation of semicrystalline polymers: Kinetic aspects for polyethylene and polypropylene*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2002. **40**(6): p. 593-601.
160. Seguela, R., et al., *Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**(11): p. 1873-1885.
161. Jourdan, C., J.Y. Cavaille, and J. Perez, *Mechanical relaxations in polypropylene: A new experimental and theoretical approach*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1989. **27**(11): p. 2361-2384.
162. Borg, T. and E. Pääkkönen, *Linear viscoelastic model for elongational viscosity by control theory*. Rheologica Acta: p. 1-14.
163. Wagner, M.H., et al., *Modeling elongational viscosity of blends of linear and long-chain branched polypropylenes*. Rheologica Acta, 2006. **46**(2): p. 211-221.
164. Wagner, M.H., P. Rubio, and H. Bastian, *The molecular stress function model for polydisperse polymer melts with dissipative convective constraint release*. Journal of Rheology, 2001. **45**(6): p. 1387-1412.
165. Wagner, M.H., et al., *The strain-hardening behaviour of linear and long-chain-branched polyolefin melts in extensional flows*. Rheologica Acta, 2000. **39**(2): p. 97-109.
166. Gotsis, A.D., B.L.F. Zeevenhoven, and C.J. Tsengoglou, *Effect of long branches on the rheology of polypropylene*. Journal of Rheology, 2004. **48**(4): p. 895-914.
167. Leonardi, E., C. Deraïl, and G. Marin, *Some applications of molecular rheology: Polymer formulation and molecular design*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2005. **128**(1): p. 50-61.
168. Rolon-Garrido, V.H., et al., *Modelling elongational and shear rheology of two LDPE melts*. Rheologica Acta, 2009. **48**(6): p. 691-697.

169. Steenbakkers, R.J.A. and G.W.M. Peters, *Suspension-based rheological modeling of crystallizing polymer melts*. Rheologica Acta, 2008. **47**(5-6): p. 643-665.
170. Billon, N. and J.M. Haudin, *OVERALL CRYSTALLIZATION KINETICS OF THIN POLYMER-FILMS - GENERAL THEORETICAL APPROACH .1. VOLUME NUCLEATION*. Colloid and Polymer Science, 1989. **267**(12): p. 1064-1076.
171. Detrez, F., S. Cantournet, and R. Seguela, *Plasticity/damage coupling in semi-crystalline polymers prior to yielding: Micromechanisms and damage law identification*. Polymer, 2011. **52**(9): p. 1998-2008.
172. Duffo, P., et al., *RHEOLOGY OF POLYPROPYLENE IN THE SOLID-STATE*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(3): p. 701-711.
173. Gorlier, E., J.M. Haudin, and N. Billon, *Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading*. Polymer, 2001. **42**: p. 9541-9549.
174. Janeschitz-Kriegl, H., *Phases of flow-induced crystallization of i-PP: How remote pieces of the puzzle appear to fit*. Macromolecules, 2006. **39**(13): p. 4448-4454.
175. Bischoff White, E., H. Henning Winter, and J. Rothstein, *Extensional-flow-induced crystallization of isotactic polypropylene*. Rheologica Acta, 2011 octobre. **En ligne**: p. 1-12.
176. Sawatari, C. and M. Matsuo, *ELASTIC-MODULUS OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE IN THE CRYSTAL CHAIN DIRECTION AS MEASURED BY X-RAY-DIFFRACTION*. Macromolecules, 1986. **19**(10): p. 2653-2656.
177. Sawatari, C. and M. Matsuo, *TEMPERATURE-DEPENDENCE OF CRYSTALL-LATTICE MODULUS AND DYNAMIC MECHANICAL-PROPERTIES OF ULTRADRAWN POLYPROPYLENE FILMS*. Macromolecules, 1989. **22**(7): p. 2968-2973.
178. Treloar, L.R.G., *CALCULATIONS OF ELASTIC MODULI OF POLYMER CRYSTALS .2. TERYLENE*. Polymer, 1960. **1**(3): p. 279-289.
179. Sakurada, I., Y. Nukushina, and T. Ito, *EXPERIMENTAL DETERMINATION OF ELASTIC MODULUS OF CRYSTALLINE REGIONS IN ORIENTED POLYMERS*. Journal of Polymer Science, 1962. **57**(165): p. 651-&.
180. Phillips, C.O., et al., *Finite element modelling of low temperature forming of polymer films with application in in-mould decoration*. Materials & Design, 2009. **30**(3): p. 537-550.
181. G'Sell, C., J.M. Hiver, and A. Dahoun, *Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking*. International Journal of Solids and Structures, 2002. **39**(13-14): p. 3857-3872.
182. Li, H.X. and C.P. Buckley, *Evolution of strain localization in glassy polymers: A numerical study*. International Journal of Solids and Structures, 2009. **46**(7-8): p. 1607-1623.
183. Govaert, L.E., P.H.M. Timmermans, and W.A.M. Brekelmans, *The influence of intrinsic strain softening on strain localization in polycarbonate: Modeling and experimental validation*. Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme, 2000. **122**(2): p. 177-185.

Annexe 1

Annexe 1

I. Prédiction de la contrainte à rupture pour les films amorphes

L'établissement de lois de comportements pour les films amorphes étirés uni-axialement doit *in fine* permettre de connaître le comportement thermomécanique des films déformés par des procédés industriels. Cependant l'aspect esthétique final des films encrés et déformés doit être le meilleur possible. Le déchirement du film est un paramètre rédhibitoire dans l'acceptation finale d'une pièce de décoration. Ainsi les limites en déformation et/ou en contrainte admissible par le film doivent être définies pour différentes températures et différentes vitesses d'élongation. En connaissant la géométrie de la pièce à décorer (à partir du plan de la pièce) ou en connaissant les champs de forces appliqués au film (pression d'injection, force du poinçon), il est possible de prédire la rupture du film polymère encré. Diverses méthodes de prédiction de rupture peuvent être rencontrées dans la littérature et pas uniquement dans le cadre de l'étude de matériaux polymères. Beaucoup de critères de rupture tels que les critères de Von Mises ou de Tresca peuvent être appliqués sur des matériaux déformés à température ambiante. Dans cette étude, les films polymères sont étirés à l'état caoutchoutique. Ainsi la valeur de la contrainte et/ou de la déformation à rupture ne dépend plus uniquement de la vitesse de déformation.

Les mécanismes de rupture des matériaux amorphes sont des fonctions de la température, de la vitesse de sollicitation voire même de l'épaisseur du matériau. Lorsque la déformation est suffisamment importante (déformation plastique) et reste homogène sur toute la longueur de l'éprouvette, la rupture du matériau s'effectue sans l'apparition d'une zone de striction. En revanche dès lors que la déformation n'est plus homogène, une zone dite de striction apparaît sur l'éprouvette. L'apparition de cette zone est caractérisée par une diminution de la section de l'éprouvette, et elle est un lieu privilégié de concentration de contrainte et de déformation plastique [180]. Cette zone de striction peut s'accompagner d'un blanchissement du matériau (si ce dernier est translucide) et être la région de formation de cavités créées sous la déformation et responsable de la rupture du film polymère [181]. La prédiction de l'apparition de cette zone de déformation plastique par élément fini a notamment été étudiée par Li et Buckley [182] pour les polymères amorphes.

D'un point de vue mécanique, cette zone de striction est visible sur les courbes contrainte/déformation car elle se caractérise par un adoucissement structural [183].

Dans nos travaux, le phénomène de rupture n'a pas été étudié de manière exhaustive. Nous nous limiterons à l'établissement de critères de rupture empiriques. Diverses expériences ont été réalisées sur les films PS1 et PC1 à différentes vitesses et différentes températures en rhéologie élongationnelle.

Pour chaque test, la valeur de la contrainte à rupture a été notée. En reportant ces valeurs de contraintes à rupture en fonction de la vitesse de déformation, il apparaît que la valeur de la contrainte à rupture suit, pour chaque température de déformation, une loi logarithmique de la forme :

$$\sigma = A \ln(\dot{\varepsilon}) + B \quad \text{Équation 162}$$

Les paramètres A et B de l'équation précédente doivent ensuite être déterminés en fonction de la température. Pour cela, la valeur de chaque facteur est tracée en fonction de la température.

L'équation empirique déterminée pour le film PS1 est :

$$\sigma = (-10^4 \times T^2 + 2.54 \times 10^6 - 1.55 \times 10^8) \ln(\dot{\varepsilon}) + (-8.6 \times 10^5 T + 1.27 \times 10^8) \quad \text{Équation 163}$$

L'équation empirique déterminée pour le film PC1 est :

$$\sigma = (3.23 \times 10^{34} \times T^{12.5}) \ln(\dot{\varepsilon}) + (7.6 \times 10^{33} \times T^{-12.1}) \quad \text{Équation 164}$$

Remarque : Les températures T sont exprimées en °C et les vitesses de déformation $\dot{\varepsilon}$ en s⁻¹.

La comparaison entre les résultats expérimentaux de rupture et les lois empiriques définies pour les films amorphes PS1 et PC1 démontre une représentation des résultats pour ces lois. En effet quelle que soit la température de déformation, la loi empirique exprimant la contrainte à la rupture en fonction de la vitesse de déformation est proche des résultats expérimentaux et plus particulièrement vers les vitesses de déformation les plus élevées réalisées en rhéologie élongationnelle. Ce point est particulièrement important du fait des

vitesses de déformation beaucoup plus élevées générées par les procédés de déformations industriels.

Les lois empiriques obtenues permettent donc en fonction des conditions de déformation de prédire la rupture des films amorphes.

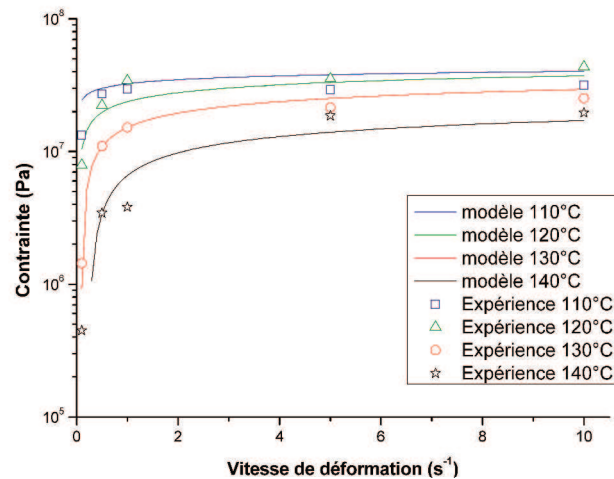


Figure 139 : Loi empirique de prédiction de la rupture du film PS1

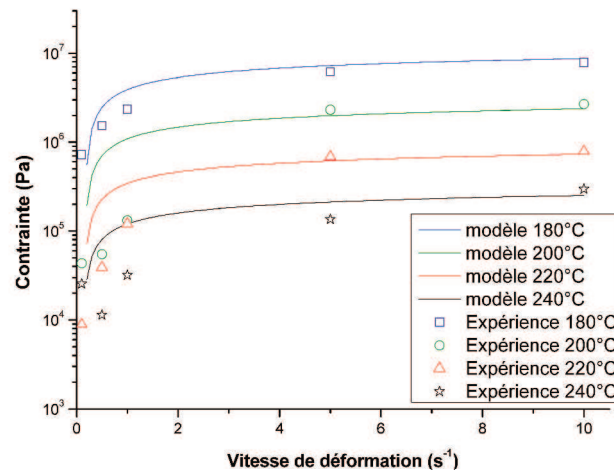


Figure 140 : Loi empirique de prédiction de la rupture du film PC1

Annexe 2

Annexe 2

I. Caractérisation du film PET2

1. Caractérisation thermique

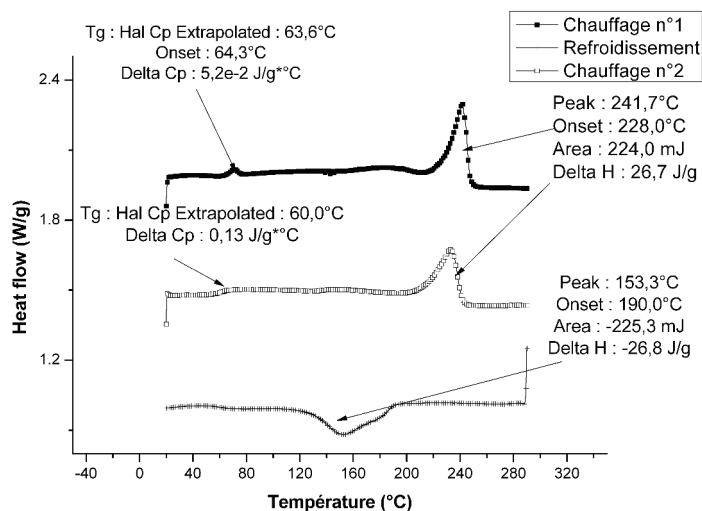


Figure 141 : Courbe DSC du film PET2

La température de fusion des cristaux de ce polymère semi-cristallin est estimée à 242°C tandis que sa température de transition vitreuse se situe aux alentours des 60°C. Nous pouvons également constater la distribution monomodale en taille des cristaux pour les deux montées en température, ce qui démontre la faible influence du procédé de fabrication (bi-étirage séquentiel) contrairement au cas du film PP2. La température de cristallisation est de 150°C. Il convient également de noter l'influence du recuit effectué après le bi-étirage sur les films qui permet de limiter les phénomènes de cristallisation froide qui peuvent survenir sur ce type de matériaux. Cependant, lorsque le film est chauffé et que l'on regarde l'évolution de la biréfringence avec un microscope à lumière polarisée, cette dernière n'est pas constante démontrant l'existence du phénomène de cristallisation froide pour ce film mais en proportion très faible. L'étude thermique de ce film avec une DSC modulée aurait certainement permis de mettre en évidence ces phénomènes. Le taux de cristallinité est évalué à 58%. Cette valeur est obtenue en considérant que l'enthalpie de fusion d'un monocristal de PET a pour valeur : $\Delta H_{\infty} = 125.4 \text{ J/g}$ et en considérant l'équation suivante :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_{\text{mesuré}}}{\Delta H_{\infty}} = \frac{26.7}{125.4} * 100 \approx 21 \quad \text{Équation 165}$$

2. Caractérisation mécanique

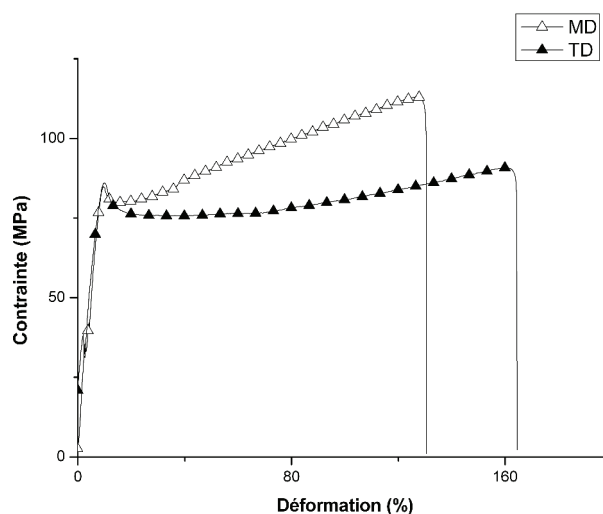


Figure 142 : Courbe de traction du film PET2

Lors d'une déformation à température ambiante, les films en poly(éthylène) téréphtalate sont déformés en dessous de leur T_g c'est à dire à l'état vitreux comme pour les films amorphes étudiés. Ainsi, les chaînes amorphes des films polypropylène sont totalement relaxées contrairement à celles du PET. Ces dernières sont ainsi soumises à des contraintes internes liées au procédé de bi-étirage séquentiel du film. Le mode de fabrication génère une légère anisotropie mécanique du film puisque la déformation à rupture est supérieure dans la direction transverse (160% contre 130% dans la direction machine). En revanche, la contrainte à rupture est plus élevée dans la direction machine (115 MPa contre 98 MPa). Les pentes à l'origine de ces matériaux sont identiques et le comportement mécanique est analogue dans les deux directions jusqu'au seuil d'écoulement. Après cette limite, le durcissement structural du matériau est nettement supérieur dans la direction machine comme le montre l'accroissement plus rapide de la contrainte lors de l'augmentation de la déformation. La phase amorphe non relaxée peut être orientée lors du procédé de fabrication et donc jouer un rôle dans l'anisotropie initiale de comportement mécanique.

3. : Caractérisation thermomécanique en DMA

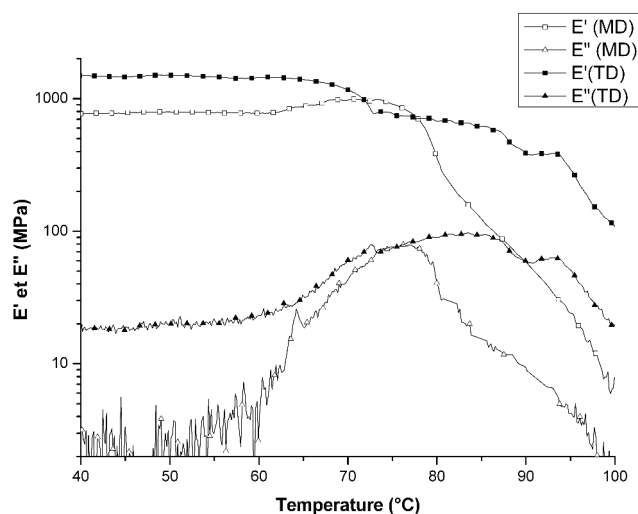


Figure 143 : Propriétés thermomécaniques du film PET2 en DMA

Les propriétés thermomécaniques de ce film sont analogues dans les deux directions de sollicitations et sont stables jusqu'à 70°C, c'est à dire proche de la température de transition vitreuse, où les modules E' chutent fortement. L'influence de la phase amorphe contrairement au cas des films polypropylène est fortement marquée.

4. Caractérisation morphologique

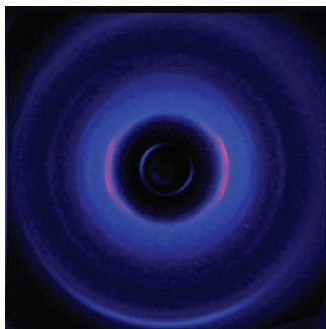


Figure 144 : Cliché WAXD film PET1

Ce film présente une orientation cristalline résultant de son procédé de fabrication par bi-étirage séquentiel comme le montre la Figure 146.

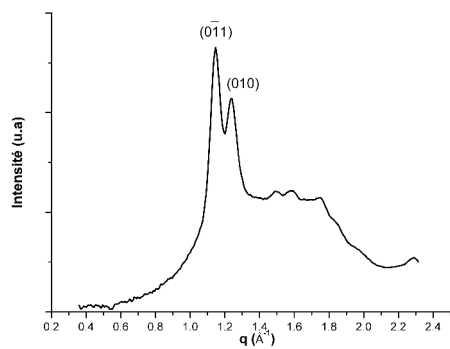


Figure 145 : Tracé de l'intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde q

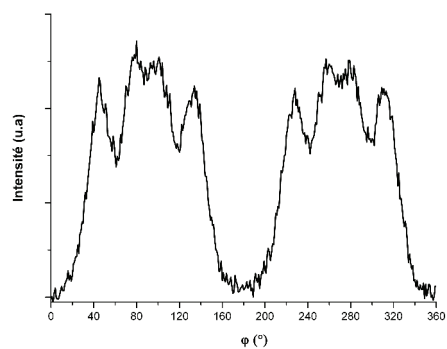


Figure 146 : Tracé de l'intensité diffractée en fonction de l'angle azimutal ϕ pour le plan $(0-11)$

Relations structure/propriétés thermomécaniques élongationnelles de films polymères thermoplastiques :

Résumé :

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne la modélisation du comportement thermomécanique de films thermoplastiques déformés à l'état caoutchoutique. La modélisation du comportement des films amorphes isotropes est réalisée sur la base des modèles de Lodge ou MSF. L'amélioration des prédictions des modèles pour des températures de déformations proches de la température de transition vitreuse est possible en considérant dans le spectre des temps de relaxation des temps courts provenant de la zone de transition vitreuse. La modélisation du comportement de films amorphes anisotropes a été effectuée en considérant que l'anisotropie est due à une pré-déformation équivalente lors du procédé de fabrication.

Au cours de cette étude, les relations entre l'orientation de la phase cristalline et les propriétés mécaniques à température ambiante des films semi-cristallins ont été démontrées. Au cours de la déformation à l'état caoutchoutique de ces films, la phase cristalline tend à s'orienter parallèlement à la direction de sollicitation par fragmentation des cristaux initiaux. En se basant sur ces observations expérimentales, la modélisation du comportement mécanique des films semi-cristallins est possible en découplant les contributions en contrainte de la phase cristalline et de la phase. La réorientation des cristaux génère un phénomène de durcissement structural sous contrainte qui peut être prédit par le modèle.

Relationship structure/ elongational thermomechanical behavior of thermoplastic polymer films

Abstract:

The work presented in this manuscript is devoted to the modeling of the thermomechanical behavior of polymer films deformed at the rubbery state. The modeling of the isotropic amorphous films is realized using the Lodge and the MSF models. For deformations applied near the glass transition temperature, the predictions of these models are improved by including relaxation times coming from the glass transition domain in the spectra. For pre-oriented amorphous films, the anisotropy is modeled by considering that it is due to a previous equivalent deformation during the fabrication process.

The relationship between the crystalline phase and the mechanical behavior at room temperature for the semi-crystalline films is established. During the deformation at the rubbery state of the semi-crystalline films, a reorientation of the crystalline phase occurs along the stretching direction. Based on the experimental observations, a semi-empirical model is developed in order to describe the mechanical behavior of the semi-crystalline films. In this model, the contributions of both phases, amorphous and crystalline are separated. The reorientation of the crystalline phase leads to a strain hardening stage which could be predicted by the model.

DISCIPLINE : Physique des matériaux polymères

MOTS-CLES :

Polymères, Films thermoplastiques, Rhéologie élongationnelle, Modélisation, Propriétés mécaniques, Orientation cristalline, Morphologie.

Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223, Bâtiment ISTIL, 15 boulevard Latarjet
69622 Villeurbanne Cedex France.